18935

ENCYCLOPÉDIE

CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ECOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. H. Becquerel, M. Berthelot, Bourgoin, Ad. Carnot, Chastain, Cloez, Debize, Debray, Ditte, Duclaux, Duquesnet, Gaudin, Ch. Girard, L. Gruner, Henrivaux, Joly, Jungfleisch, Lemoine, Lodin, Mallard, Margottet, Moutier, Nivoit, Ogier, Pabst, Prunier, Rolland, Schlagdenhaufen, Schlœsing, Sorel, Terquem, Terreil, Urbain, Vieille, Villiers, etc., etc.

TOME V

APPLICATIONS DE LA CHIMIE INORGANIQUE

1re Section : Produits chimiques. — 1re Partie

1er FASCICULE. — Par M. **SOREL**, ANCIEN INGÉNIEUR DES MANUFACTURES DE L'ÉTAT

Soufre, Acide sulfurique, Sulfure de carbone, Salpêtre, Acide nitrique

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1882-83

12611 18935

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

Tome V. — 1er fascicule

CHIMIE INORGANIQUE

APPLICATIONS

EC. PH
4 NOV 82
BIBLQUE

Par M. SOREL

ancien ingénieur des manufactures de l'état



INTRODUCTION


ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS
BIBLIOTHÈQUE

Un traité de chimie générale serait incomplet de nos jours, si, à côté des données purement scientifiques, on n'y trouvait indiquées les applications industrielles des notions qu'il contient. L'intérêt attaché par les fabricants aux ouvrages traitant ces matières au point de vue technique et scientifique est rendu manifeste par la fréquence des publications ayant rapport à la chimie appliquée. Il est donc inutile aujourd'hui d'insister sur l'utilité de notions chimiques nettes et sûres pour toutes les personnes qui s'adonnent à la grande branche de l'industrie chimique.

Il ne pouvait entrer dans le plan du grand travail publié sous les auspices et la haute direction de M. Fremy de faire une monographie très étendue et circonstanciée de la fabrication de chaque produit chimique. Laissant cette tâche aux auteurs d'ouvrages spéciaux, nous avons cherché à réunir, sous la forme la plus claire et la plus concise possible, et sans perdre de vue le caractère pratique du travail qui nous est confié, les notions nécessaires à l'intelligence des diverses opérations subies par les matières avant leur élaboration finale. Pour ne pas créer trop de redites, nous nous sommes strictement attaché à ne rappeler, dans le cours de ce travail, parmi les données scientifiques, que celles qui nous étaient indispensables pour faire saisir la marche des opérations, et discuter les diverses théories proposées successivement pour expliquer les réactions qui se passent dans les grands appareils de l'industrie moderne.

De même, laissant à d'autres collaborateurs plus autorisés, le soin de détailler les opérations analytiques à faire subir aux produits chimiques pour arriver à connaître rigoureusement leur composition et les impuretés qui les accompagnent, nous n'avons empiété sur leur terrain que pour indiquer les essais rapides, à la portée de tous les fabricants, indispensables pour surveiller la marche des réactions, et se rendre compte de la valeur des produits.

Dans les grandes usines de produits chimiques, chaque composé est tour à tour matière première et produit fabriqué. On n'a donc pu suivre, dans cette partie de l'Encyclopédie, l'ordre descriptif adopté dans le reste de la publication. Nous nous sommes attaché, dans la partie consacrée à la chimie industrielle qui nous est confiée, à choisir les divers composés ou corps simples que l'on peut, à plus juste titre, considérer comme des matières premières et à les suivre, aussi loin que possible, dans toutes les transformations qu'on leur fait subir. C'est ainsi, par exem-

ple, qu'après l'étude du sel marin, vient celle des produits principaux dérivés des eaux mères, puis, concurremment, celle du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique, inséparables dans l'état actuel de l'industrie, ensuite celle des divers procédés employés pour la fabrication de la soude caustique ou carbonatée et des chlorures décolorants, de façon qu'on trouve réunis en un seul corps d'étude les dérivés directs du chlorure de sodium.

Une partie des produits chimiques inorganiques qu'élabore la grande industrie existent tout formés dans les matières d'où on les extrait ; leur préparation comprend une série d'opérations mécaniques en usage dans beaucoup d'autres industries et l'emploi de procédés d'ordre physique tels que la dissolution, l'évaporation, la cristallisation, la dessiccation, la fusion, la sublimation, etc.

Une autre classe de produits, qui mérite davantage notre attention, comprend tous ceux dont l'élaboration exige, en plus, une série de combinaisons ou de décompositions chimiques. Les méthodes de fabrication comportent donc une plus grande complication et des difficultés spéciales.

L'industrie des produits chimiques traverse en ce moment une crise très intéressante. De nombreux procédés sont en essai pour préparer plus écononiquement différentes substances obtenues auparavant par des méthodes longues et coûteuses, ou pour en fabriquer de nouveaux ou enfin pour utiliser les résidus. Nous nous efforcerons de renseigner le plus complètement possible sur ces tentatives : malheureusement les procédés en usage sont gardés le plus souvent secrets avec un soin jaloux : le lecteur nous pardonnera donc de ne pas lui fournir sur ce sujet tous les renseignements qu'il désirerait trouver.

Qu'il nous soit permis de remercier les ingénieurs et industriels qui ont bien voulu faciliter notre travail en nous fournissant des données sur les différents objets faisant l'objet de ces études. Nous serions heureux de recevoir des renseignements complémentaires, ou des documents propres à faciliter la continuation de ce travail.

E. Sorel,
ancien élève de l'École polytechnique.

TABLE POUR LE CALCUL DU POIDS D'UN VOLUME DONNÉ DE GAZ mesuré à 0° et à la pression de 760^{mm}.										CHALEUR SPÉCIFIQUE (d'après Regnault)	
	1000^{cc}	2000^{cc}	4000^{cc}	3000^{cc}	5000^{cc}	6000^{cc}	7000^{cc}	8000^{cc}	9000^{cc}	en Poids.	en Volume.
Air	gr. 1,29366	gr. 2,58732	gr. 3,88098	gr. 5,17464	gr. 6,46830	gr. 7,76196	gr. 9,05562	gr. 10,34928	gr. 11,64294	»	»
Acide carbonique	1,96664	3,93328	5,89992	7,86656	9,83320	11,79984	13,76648	15,73312	17,69976	0,2164	0,3308
— chlorhydrique	1,63153	3,26306	4,89459	6,52612	8,15765	9,78918	11,42071	13,05224	14,68377	0,1845	0,2302
— sulfureux	2,86056	5,72112	8,58168	11,44224	14,30280	17,16336	20,02392	22,88448	25,74504	0,1553	0,3489
Ammoniaque	0,76271	1,52542	2,28813	3,05084	3,81355	4,57626	5,33897	6,10168	6,86439	0,5080	0,2994
Azote	1,25658	2,51316	3,76974	5,02632	6,28290	7,53948	8,79606	10,05264	11,30922	0,2440	0,3700
Bioxyde d'azote	1,34343	2,68686	4,03029	5,37372	6,71615	8,06058	9,40301	10,74744	12,09087	0,2315	0,2406
Carbone	1,07272	2,14544	3,21816	4,29088	5,36360	6,43632	7,50904	8,58176	9,65448	»	»
Chlore	3,17344	6,34688	9,52032	12,69376	15,86720	19,04064	22,21408	25,38752	28,56096	0,1214	0,2962
Hydrogène	0,08961	0,17922	0,26883	0,35844	0,44805	0,53766	0,62727	0,71688	0,80649	3,4046	0,2356
— sulfuré	1,51991	3,03982	4,55973	6,07964	7,59955	9,11946	10,63937	12,15928	13,67919	0,2423	0,2886
Oxyde de carbone	1,25150	2,50300	3,75450	5,00600	6,25750	7,50900	8,76050	10,01200	11,26350	0,2479	0,2399
Oxygène	1,43028	2,86056	4,29084	5,72112	7,15140	8,58168	10,01196	11,44224	12,87252	0,2182	0,2412
Protoxyde d'azote	1,97172	3,94344	5,91516	7,88688	9,85860	11,83032	13,80204	15,77376	17,74548	0,2238	0,3413
Soufre	17,16336	34,32672	51,49008	68,65344	85,81680	102,98016	120,14352	137,30688	154,47024	»	»
Vapeur d'eau	0,80475	1,60950	2,41425	3,21900	4,02375	4,82850	5,63325	6,43800	7,24275	0,4750	0,2950

TABLE DES VALEURS DU COEFFICIENT 1 + 0,00366 t

θ		θ		θ		θ	
— 2	0,99268	19	1,06954	40	1,14640	72	1,26352
1,5	0,99451	19,5	1,07137	40,5	1,14823	73	1,26716
1	0,99634	20	1,07320	41	1,15006	74	1,27084
0,5	0,99817	20,5	1,07503	41,5	1,15189	75	1,27450
0	1,00000	21	1,07686	42	1,15372	76	1,27816
+ 0,5	1,00183	21,5	1,07869	42,5	1,15555	77	1,28182
1	1,00366	22	1,08052	43	1,15738	78	1,28548
1,5	1,00549	22,5	1,08235	43,5	1,15921	79	1,28914
2	1,00732	23	1,08418	44	1,16104	80	1,29280
2,5	1,00915	23,5	1,08601	44,5	1,16287	81	1,29646
3	1,01098	24	1,08784	45	1,16470	82	1,30012
3,5	1,01281	24,5	1,08967	45,5	1,16653	83	1,30378
4	1,01464	25	1,09150	46	1,16836	84	1,30742
4,5	1,01647	25,5	1,09333	46,5	1,17019	85	1,31110
5	1,01830	26	1,09516	47	1,17202	86	1,31476
5,5	1,02013	26,5	1,09699	47,5	1,17385	87	1,31842
6	1,02196	27	1,09882	48	1,17568	88	1,32208
6,5	1,02379	27,5	1,10065	48,5	1,17751	89	1,32574
7	1,02562	28	1,10248	49	1,17934	90	1,32940
7,5	1,02745	28,5	1,10431	49,5	1,18117	91	1,33306
8	1,02928	29	1,10614	50	1,18300	92	1,33672
8,5	1,03111	29,5	1,10797	51	1,18666	93	1,34038
9	1,03294	30	1,10980	52	1,19032	94	1,34404
9,5	1,03477	30,5	1,11163	53	1,19398	95	1,34770
10	1,03660	31	1,11346	54	1,19764	96	1,35136
10,5	1,03843	31,5	1,11529	55	1,20130	97	1,35502
11	1,04026	32	1,11712	56	1,20496	98	1,35868
11,5	1,04209	32,5	1,11895	57	1,20862	99	1,36234
12	1,04392	33	1,12078	58	1,21228	100	1,36600
12,5	1,04575	33,5	1,12261	59	1,21594	125	1,45750
13	1,04758	34	1,12444	60	1,21966	150	1,54717
13,5	1,04941	34,5	1,12627	61	1,22332	175	1,64050
14	1,05124	35	1,12810	62	1,22698	200	1,73200
14,5	1,05307	35,5	1,12993	63	1,23064	250	1,91500
15	1,05490	36	1,13176	64	1,23430	300	2,09800
15,5	1,05673	36,5	1,13359	65	1,23796	350	2,28100
16	1,05856	37	1,13542	66	1,24162	400	2,46400
16,5	1,06039	37,5	1,13725	67	1,24528	450	2,64700
17	1,06222	38	1,13908	68	1,24894	500	2,83000
17,5	1,06405	38,5	1,14091	69	1,25260		
18	1,06588	39	1,14274	70	1,25626		
18,5	1,06771	39,5	1,14457	71	1,25986		

TABLEAU DES FORCES ÉLASTIQUES DE LA VAPEUR D'EAU D'APRÈS REGNAULT.

Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Tension.	Température.	Tension.
o	mm	o	mm	o	mm	o	mm
−2,0	3,955	15,5	13,112	33,0	37,410	66,0	195,496
1,5	4,109	16,0	13,536	33,5	38,473	67,0	204,376
1,0	4,267	16,5	13,972	34,0	39,565	68,0	213,596
0,5	4,430	17,0	14,421	34,5	40,680	69,0	223,165
0,0	4,600	17,5	14,882	35,0	41,827	70,0	233,093
+0,5	4,767	18,0	15,537	36,0	44,201	71,0	243,393
1,0	4,940	18,5	15,845	37,0	46,691	72,0	254,073
1,5	5,118	19,0	16,346	38,0	49,302	73,0	265,147
2,0	5,302	19,5	16,861	39,0	52,039	74,0	276,624
2,5	5,941	20,0	17,391	40,0	54,906	75,0	288,517
3,0	5,687	20,5	17,935	41,0	57,910	76,0	300,838
3,5	5,889	21,0	18,495	42,0	61,055	77,0	313,600
4,0	6,097	21,5	19,069	43,0	64,346	78,0	326,811
4,5	6,313	22,0	19,659	44,0	67,790	79,0	340,488
5,0	6,534	22,5	20,265	45,0	71,391	80.0	354,643
5,5	6,763	23,0	20,888	46,0	75,158	81,0	369,287
6,0	6,998	23,5	21,528	47,0	79,093	82,0	384,435
6,5	7,242	24,0	22,184	48,0	83,204	83,0	400,101
7,0	7,492	24,5	22,858	49,0	87,499	84,0	416,298
7,5	7,751	25,0	23,550	50,0	91,982	85,0	433,041
8,0	8,017	25,5	24,261	51,0	96,661	86,0	450,344
8,5	8,291	26,0	24,988	52,0	101,543	87,0	468,221
9,0	8.574	26.5	25,738	53,0	106,636	88,0	486,687
9,5	8,865	27,0	26,505	54,0	111,945	89,0	505,759
10,0	9,165	27,5	27,294	55,0	117,478	90,0	525,450
10,5	9,474	28,0	28,101	56,0	123,244	91,0	545,778
11,0	9,792	28,5	28,931	57,0	129,251	92,0	556,759
11,5	10,120	29,0	29,782	58,0	135,505	93,0	588,406
12,0	10,457	29,5	30,654	59,0	142,015	94,0	610,740
12,5	10,804	30,0	31,548	60,0	148,791	95,0	633,778
13,0	11,162	30,5	32,463	61,0	155,839	96,0	657,535
13,5	11,530	31,0	33,405	62,0	163,170	97,0	682,029
14,0	11,908	31,5	34,368	63,0	170,791	98,0	707,280
14,5	12,298	32,0	35,359	64,0	178,714	99,0	733,305
15,0	12,699	32,5	36,370	65,0	186,945	100,0	760,000

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ

	0°	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°
1	1,000	0,996	0,993	0,989	0,986	0,982	0,978	0,975	0,972	0,968	0,965	0,961	0,958	0,955	0,951
2		1,993	1,985	1,978	1,971	1,964	1,957	1,950	1,943	1,936	1,929	1,923	1,916	1,909	1,903
3		2,989	2,978	2,967	2,957	2,946	2,936	2,925	2,915	2,904	2,894	2,884	2,874	2,864	2,854
4		3,985	3,971	3,956	3,942	3,928	3,914	3,900	3,886	3,872	3,859	3,845	3,832	3,818	3,805
5		4,982	4,964	4,946	4,928	4,910	4,893	4,875	4,858	4,841	4,824	4,807	4,790	4,773	4,757
6		5,978	5,956	5,935	5,913	5,892	5,871	5,850	5,830	5,809	5,788	5,768	5,747	5,728	5,708
7		6,974	6,949	6,924	6,899	6,874	6,850	6,825	6,801	6,777	6,753	6,729	6,705	6,682	6,659
8		7,970	7,942	7,913	7,885	7,856	7,828	7,800	7,773	7,745	7,718	7,690	7,663	7,637	7,610
9		8,967	8,934	8,902	8,870	8,838	8,807	8,775	8,744	8,713	8,682	8,652	8,621	8,591	8,562
10		9,963	9,927	9,891	9,856	9,820	9,785	9,750	9,716	9,681	9,647	9,613	9,579	9,546	9,513
11		10,96	10,92	10,88	10,84	10,80	10,76	10,73	10,69	10,65	10,61	10,57	10,53	10,50	10,46
12		11,96	11,91	11,87	11,83	11,78	11,74	11,70	11,66	11,62	11,57	11,53	11,49	11,45	11,42
13		12,95	12,91	12,86	12,81	12,76	12,72	12,68	12,63	12,59	12,54	12,49	12,45	12,41	12,36
14		13,95	13,90	13,85	13,80	13,75	13,70	13,65	13,60	13,55	13,50	13,45	13,41	13,36	13,31
15		14,95	14,89	14,84	14,78	14,73	14,68	14,63	14,57	14,52	14,47	14,42	14,37	14,32	14,27
16		15,94	15,88	15,83	15,77	15,71	15,66	15,60	15,55	15,49	15,43	15,38	15,32	15,27	15,22
17		16,94	16,87	16,82	16,75	16,69	16,64	16,58	16,52	16,46	16,40	16,34	16,28	16,23	16,17
18		17,93	17,87	17,81	17,74	17,67	17,61	17,55	17,49	17,43	17,36	17,30	17,24	17,18	17,12
19		18,93	18,86	18,79	18,72	18,65	18,59	18,53	18,46	18,39	18,33	18,26	18,20	18,14	18,07
20		19,93	19,85	19,78	19,71	19,64	19,57	19,50	19,43	19,36	19,29	19,23	19,16	19,09	19,03
21		20,93	20,84	20,77	20,69	20,62	20,55	20,48	20,40	20,33	20,26	20,19	20,12	20,04	19,98
22		21,92	21,84	21,76	21,68	21,60	21,53	21,45	21,37	21,30	21,22	21,15	21,08	21,00	20,93
23		22,92	22,83	22,75	22,66	22,58	22,51	22,43	22,35	22,26	22,18	22,11	22,03	21,95	21,88
24		23,92	23,82	23,74	23,65	23,56	23,48	23,40	23,32	23,23	23,15	23,07	22,99	22,91	22,83
25		24,91	24,81	24,73	24,64	24,55	24,46	24,38	24,29	24,20	24,11	24,03	23,95	23,86	23,78
26		25,91	25,81	25,72	25,62	25,53	25,44	25,35	25,26	25,17	25,08	25,00	24,91	24,81	24,73
27		26,90	26,80	26,71	26,61	26,52	26,42	26,33	26,23	26,13	26,04	25,96	25,87	25,77	25,69
28		27,90	27,79	27,69	27,59	27,50	27,40	27,30	27,20	27,10	27,01	26,92	26,82	26,72	26,64
29		28,90	28,78	28,68	28,58	28,48	28,38	28,28	28,17	28,07	27,97	27,88	27,78	27,68	27,59
30		29,89	29,78	29,67	29,57	29,46	29,36	29,25	29,15	29,04	28,94	28,84	28,74	28,64	28,54
31		30,89	30,77	30,66	30,55	30,44	30,34	30,23	30,12	30,01	29,91	29,80	29,70	29,59	29,49
32		31,88	31,76	31,65	31,54	31,42	31,32	31,20	31,09	30,98	30,87	30,76	30,66	30,55	30,44
33		32,88	32,76	32,64	32,52	32,40	32,30	32,18	32,06	31,94	31,84	31,72	31,61	31,50	31,39
34		33,88	33,75	33,63	33,51	33,38	33,27	33,15	33,03	32,91	32,80	32,68	32,57	32,46	32,34
35		34,87	34,74	34,62	34,50	34,37	34,25	34,13	34,01	33,88	33,77	33,65	33,53	33,41	33,30
36		35,87	35,74	35,61	35,48	35,35	35,23	35,10	34,98	34,85	34,73	34,61	34,49	34,37	34,25
37		36,87	36,73	36,60	36,47	36,33	36,21	36,08	35,95	35,82	35,70	35,57	35,45	35,32	35,20
38		37,86	37,72	37,59	37,45	37,32	37,19	37,05	36,92	36,79	36,66	36,53	36,40	36,28	36,15
39		38,86	38,71	38,58	38,44	38,30	38,16	38,03	37,89	37,75	37,62	37,49	37,36	37,23	37,10
40		39,85	39,71	39,56	39,42	39,28	39,14	39,00	38,86	38,72	38,59	38,45	38,32	38,18	38,05
41		40,85	40,70	40,55	40,41	40,26	40,12	39,98	39,83	39,69	39,55	39,41	39,28	39,14	39,00
42		41,85	41,69	41,54	41,39	41,24	41,10	40,95	40,80	40,66	40,52	40,37	40,24	40,09	39,95
43		42,84	42,68	42,53	42,38	42,22	42,08	41,93	41,78	41,62	41,48	41,33	41,19	41,05	40,90
44		43,84	43,68	43,52	43,37	43,20	43,05	42,90	42,75	42,59	42,45	42,30	42,15	42,00	41,86
45		44,84	44,67	44,51	44,35	44,19	44,03	43,88	43,72	43,56	43,41	43,26	43,11	42,95	42,81
46		45,83	45,66	45,50	45,34	45,17	45,01	44,85	44,69	44,53	44,38	44,22	44,07	43,91	43,76
47		46,83	46,65	46,48	46,32	46,15	45,99	45,83	45,66	45,50	45,34	45,18	45,03	44,86	44,71
48		47,83	47,65	47,48	47,31	47,13	46,97	46,80	46,63	46,47	46,31	46,14	45,98	45,82	45,66
49		48,82	48,64	48,47	48,29	48,12	47,95	47,78	47,60	47,44	47,27	47,10	46,94	46,77	46,61
50		49,82	49,64	49,46	49,28	49,10	48,93	48,75	48,58	48,41	48,24	48,07	47,90	47,73	47,57

A LA TEMPÉRATURE DE 0° D'APRÈS LUNGE.

15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	
0,948	0,945	0,941	0,938	0,935	0,932	0,929	0,926	0,922	0,919	0,916	0,913	0,910	0,907	0,904	1
1,896	1,889	1,883	1,876	1,869	1,864	1,857	1,851	1,845	1,839	1,832	1,826	1,820	1,814	1,808	2
2,844	2,834	2,824	2,815	2,805	2,795	2,786	2,777	2,767	2,758	2,749	2,739	2,730	2,721	2,712	3
3,792	3,779	3,766	3,753	3,740	3,727	3,714	3,702	3,690	3,677	3,665	3,652	3,640	3,628	3,616	4
4,740	4,724	4,707	4,691	4,675	4,659	4,643	4,628	4,612	4,597	4,581	4,566	4,551	4,535	4,520	5
5,688	5,668	5,648	5,629	5,609	5,591	5,572	5,553	5,534	5,516	5,497	5,479	5,461	5,442	5,424	6
6,636	6,613	6,590	6,567	6,544	6,523	6,500	6,479	6,457	6,435	6,413	6,392	6,371	6,349	6,328	7
7,584	7,558	7,531	7,506	7,479	7,454	7,429	7,404	7,379	7,354	7,330	7,305	7,281	7,256	7,232	8
8,532	8,502	8,472	8,444	8,414	8,386	8,357	8,330	8,302	8,274	8,246	8,218	8,191	8,163	8,136	9
9,480	9,447	9,414	9,382	9,349	9,318	9,286	9,255	9,224	9,193	9,162	9,131	9,101	9,070	9,040	10
10,43	10,39	10,35	10,32	10,28	10,25	10,21	10,18	10,15	10,11	10,07	10,04	10,01	9,98	9,94	11
11,38	11,33	11,30	11,26	11,21	11,18	11,14	11,11	11,07	11,03	10,99	10,96	10,92	10,88	10,85	12
12,32	12,28	12,24	12,20	12,15	12,11	12,07	12,03	11,99	11,95	11,91	11,87	11,83	11,79	11,75	13
13,27	13,22	13,17	13,13	13,08	13,04	13,00	12,96	12,91	12,87	12,83	12,78	12,74	12,70	12,66	14
14,22	14,17	14,12	14,07	14,02	13,97	13,93	13,88	13,84	13,79	13,74	13,70	13,65	13,61	13,56	15
15,17	15,11	15,06	15,01	14,96	14,91	14,86	14,81	14,76	14,71	14,66	14,61	14,56	14,51	14,46	16
16,12	16,06	16,00	15,95	15,89	15,84	15,79	15,73	15,68	15,63	15,58	15,52	15,47	15,42	15,37	17
17,06	17,00	16,94	16,89	16,82	16,76	16,71	16,66	16,60	16,55	16,49	16,44	16,38	16,33	16,27	18
18,01	17,95	17,89	17,83	17,76	17,70	17,64	17,58	17,53	17,47	17,41	17,35	17,29	17,23	17,18	19
18,96	18,89	18,83	18,76	18,69	18,64	18,57	18,51	18,45	18,39	18,32	18,26	18,20	18,14	18,08	20
19,91	19,84	19,77	19,70	19,62	19,57	19,50	19,43	19,37	19,31	19,24	19,17	19,11	19,05	18,98	21
20,86	20,78	20,71	20,64	20,56	20,50	20,43	20,36	20,29	20,23	20,15	20,09	20,02	19,95	19,89	22
21,80	21,73	21,65	21,58	21,50	21,43	21,36	21,29	21,21	21,15	21,07	21,00	20,93	20,86	20,79	23
22,75	22,67	22,59	22,51	22,43	22,37	22,28	22,21	22,14	22,07	21,99	21,91	21,84	21,77	21,70	24
23,70	23,61	23,54	23,45	23,37	23,30	23,21	23,14	23,06	22,99	22,90	22,83	22,75	22,68	22,60	25
24,65	24,56	24,48	24,39	24,30	24,23	24,14	24,06	23,98	23,91	23,82	23,74	23,66	23,58	23,50	26
25,60	25,50	25,42	25,33	25,23	25,16	25,07	24,99	24,90	24,83	24,73	24,65	24,57	24,49	24,41	27
26,54	26,45	26,36	26,27	26,17	26,09	26,00	25,91	25,82	25,74	25,65	25,57	25,48	25,40	25,31	28
27,49	27,39	27,30	27,20	27,10	27,02	26,93	26,84	26,75	26,67	26,57	26,48	26,39	26,30	26,22	29
28,44	28,34	28,24	28,15	28,05	27,95	27,86	27,77	27,67	27,58	27,49	27,39	27,30	27,21	27,12	30
29,39	29,28	29,18	29,09	28,99	28,87	28,79	28,70	28,59	28,50	28,41	28,30	28,21	28,12	28,02	31
30,34	30,23	30,12	30,03	29,92	29,81	29,72	29,62	29,51	29,42	29,32	29,22	29,12	29,02	28,93	32
31,28	31,17	31,06	30,97	30,86	30,74	30,65	30,55	30,44	30,34	30,24	30,13	30,03	29,93	29,83	33
32,23	32,12	32,01	31,90	31,79	31,68	31,57	31,47	31,36	31,26	31,16	31,04	30,94	30,84	30,74	34
33,18	33,06	32,95	32,84	32,73	32,61	32,50	32,40	32,28	32,18	32,07	31,96	31,85	31,75	31,64	35
34,13	34,01	33,89	33,78	33,66	33,54	33,43	33,32	33,20	33,10	32,99	32,87	32,76	32,65	32,54	36
35,08	34,95	34,83	34,72	34,59	34,47	34,36	34,25	34,12	34,02	33,90	33,78	33,67	33,56	33,45	37
36,02	35,90	35,77	35,66	35,53	35,40	35,29	35,17	35,05	34,93	34,82	34,70	34,58	34,47	34,35	38
36,97	36,84	36,71	36,59	36,46	36,34	36,22	36,10	35,97	35,85	35,74	35,61	35,49	35,37	35,26	39
37,92	37,79	37,66	37,53	37,40	37,27	37,14	37,02	36,90	36,77	36,65	36,52	36,40	36,28	36,16	40
38,87	38,73	38,60	38,47	38,34	38,20	38,07	37,95	37,82	37,69	37,57	37,43	37,31	37,19	37,06	41
39,82	39,68	39,54	39,41	39,27	39,13	39,00	38,87	38,74	38,61	38,48	38,35	38,22	38,09	37,97	42
40,76	40,62	40,48	40,35	40,21	40,07	39,93	39,80	39,66	39,53	39,40	39,26	39,13	39,00	38,87	43
41,71	41,57	41,43	41,28	41,14	41,00	40,85	40,72	40,59	40,45	40,32	40,17	40,04	39,91	39,78	44
42,66	42,51	42,37	42,22	42,08	41,93	41,78	41,65	41,51	41,37	41,23	41,09	40,95	40,82	40,68	45
43,61	43,46	43,31	43,16	43,01	42,86	42,71	42,57	42,43	42,29	42,15	42,00	41,86	41,72	41,58	46
44,56	44,40	44,25	44,10	43,94	43,79	43,64	43,50	43,35	43,21	43,06	42,91	42,77	42,63	42,49	47
45,50	45,35	45,19	45,04	44,88	44,72	44,57	44,42	44,27	44,12	43,98	43,83	43,68	43,54	43,39	48
46,45	46,29	46,13	45,97	45,81	45,65	45,50	45,35	45,19	45,04	44,89	44,74	44,59	44,44	44,30	49
47,40	47,24	47,07	46,91	46,75	46,59	46,43	46,28	46,12	45,97	45,81	45,66	45,51	45,35	45,20	50

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ A LA TEMPÉRATURE DE 0° D'APRÈS LUNGE.

	1°	2°	3°	4°	5°	6°	7°	8°	9°	10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	
51	50,82	50,63	50,45	50,26	50,08	49,91	49,73	49,55	49,38	49,21	49,03	48,86	48,69	48,52	48,35	48,18	48,01	47,85	47,68	47,52	47,36	47,20	47,04	46,89	46,73	46,57	46,42	46,26	46,10	51
52	51,81	51,62	51,44	51,25	51,06	50,89	50,70	50,52	50,35	50,17	49,99	49,82	49,64	49,47	49,30	49,13	48,95	48,79	48,62	48,45	48,29	48,13	47,96	47,81	47,64	47,49	47,33	47,16	47,01	52
53	52,81	52,62	52,43	52,24	52,05	51,87	51,68	51,49	51,31	51,13	50,95	50,77	50,59	50,42	50,24	50,07	49,89	49,72	49,55	49,38	49,22	49,06	48,89	48,73	48,56	48,40	48.24	48,07	47,91	53
54	53,81	53,61	53,42	53,22	53,03	52,84	52,65	52,46	52,28	52,10	51,91	51,73	51,55	51.37	51,19	51,02	50,84	50,66	50,49	50,32	50,14	49,98	49,81	49,65	49,48	49,31	49,15	48,98	48,82	54
55	54,80	54,60	54,41	54,21	54,01	53,82	53,63	53,44	53,25	53,06	52,87	52,69	52,50	52,33	52,14	51,96	51,78	51,60	51,43	51,25	51,07	50,91	50,73	50,57	50,39	50,23	50,06	49,89	49,72	55
56	55,80	55,60	55,40	55,19	54,99	54,80	54,60	54,41	54,22	54,03	53,84	53,65	53,46	53,28	53,09	52,91	52,72	52,54	52,36	52,18	52,00	51,83	51,65	51,49	51,31	51,14	50,97	50,79	50,62	56
57	56,80	56,59	56,39	56,18	55,97	55,78	55,58	55,38	55,19	54,99	54,80	54,61	54,41	54.23	54,04	53,86	53,66	53,48	53,29	53,11	52,93	52,76	52,58	52,41	52,22	52,05	51,88	51,70	51,53	57
58	57,79	57,58	57,37	57,16	56,95	56,76	56,55	56,35	56,15	55,96	55,76	55,56	55,37	55,18	54,98	54,80	54,60	54,42	54,23	54·04	53,86	53,68	53,50	53,32	53,14	52,97	52,79	52,61	52,43	58
59	58,79	58,57	58,37	58,15	57,93	57,74	57,53	57,32	57,12	56,92	56,72	56,52	56,32	56,13	55,93	55,74	55,54	55,35	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	54,06	53,88	53,70	53,51	53,34	59
60	59,78	59,56	59,35	59,13	58,92	58,71	58,50	58,30	58,09	57,88	57,68	57,47	57,28	57,08	56,88	56,68	56,48	56,29	56,09	55,91	55,72	55,53	55,34	55,16	54,97	54,79	54,61	54,42	54,24	60
61	60,78	60.56	60,34	60,12	59,90	59,69	59,48	59,27	59,06	58,85	58,64	58,43	58,23	58,03	57,83	57,63	57,42	57,23	57,02	56,84	56.65	56,46	56,26	56,08	55,89	55,70	55,52	55,33	55,14	61
62	61,78	61,55	61,33	61,10	60,88	60,67	60.45	60,24	60,03	59,81	59,60	59,39	59,19	58,98	58,78	58,57	58,36	58,17	57,96	57,77	57,58	57,38	57,19	57,00	56,80	56,62	56,43	56,23	56,05	62
63	62,77	62,54	62,32	62,09	61,86	61,65	61,43	61,21	60,99	60,77	60,56	60,35	60,14	59,93	59,72	59,52	59,30	59,11	58,90	58,71	58,51	58,31	58,11	57,92	57,72	57,53	57,34	57,14	56,95	63
64	63,77	63,53	63,31	63,07	62,84	62.63	62,40	62,18	61,96	61,74	61,53	61,31	61,10	60,88	60,67	60,46	60,25	60,04	59,83	59.64	59,42	59,23	59,03	58,84	58,64	58,44	58,25	58,05	57,86	64
65	64,76	64,53	64,30	64,06	63,83	63,61	63,38	63,15	62,93	62,70	62,49	62,26	62,05	61,84	61,62	61,40	61,19	60,98	60,77	60,57	60,36	60,16	59,95	59,76	59,55	59,36	59,16	58,96	58,76	65
66	65,76	65,52	65,29	65,04	64.81	64,58	64,35	64,13	63.89	63,67	63,45	63,22	63,01	62,79	62,57	62,35	62,13	61,92	61,70	61,50	61,29	61.08	60,87	60,68	60,47	60,27	60,07	59,86	59,66	66
67	66,75	66,51	66,27	66,03	65,79	65,56	65,33	65,10	64,86	64,63	64,41	64,18	63,96	63,74	63,52	63,29	63,07	62,86	62,63	62,43	62,22	62,01	61,79	61,60	61,38	61,18	60,98	60,77	60,57	67
68	67,75	67,50	67,26	67,02	66,77	66,54	66,30	66,07	65,83	65,60	65,37	65,13	64,92	64,69	64,46	64,23	64,01	63,80	63,57	63,36	63,15	62,93	62,72	62,51	62,30	62,10	61,89	61,68	61,47	68
69	68,75	68,50	68,25	68,01	67,75	67,52	67,28	67,04	66,80	66,56	66,33	66,09	65,87	65.64	65,41	65,18	64,95	64,73	64,50	64,30	64,08	63,86	63,64	63,43	63,22	63,01	62,80	62,58	62,38	69
70	69,74	69,49	69,24	68,99	68,74	68,50	68,25	68,01	67,77	67,53	67,29	67,05	66,82	66,59	66,36	66,13	65,90	65,67	65,44	65,23	65,00	64,79	64,57	64,35	64,13	63,92	63,71	63,49	63,28	70
71	70,74	70.48	70,23	69,98	69,72	69,48	69,23	68,98	68,74	68,49	68,25	68,01	67,77	67,54	67,31	67,07	66,84	66,61	66,38	66,16	65,93	65,71	65,49	65,27	65,05	64,83	64,62	64,40	64,18	71
72	71,74	71.48	71,22	70,96	70,70	70,46	70,20	69,95	69,71	69,46	69,21	68,97	68,73	68,49	68,26	68,02	67,78	67,55	67,31	67,09	66,86	66,64	66,42	66,19	65,96	65,75	65,53	65,30	65,09	72
73	72,73	72,47	72,21	71,95	71,69	71,44	71,18	70,93	70,67	70,42	70,17	69,92	69,68	69,44	69,20	68.96	68,72	68,49	68,26	68,03	67,79	67,57	67,34	67,11	66,88	66,66	66,44	66,21	65,99	73
74	73,73	73,46	73,20	72,93	72,66	72,41	72,15	71,90	71,64	71,39	71,14	70,88	70,64	70,40	70,15	69,91	69,66	69,42	69,18	68,96	68,61	68,49	68,26	68,03	67,80	67,57	67,35	67,12	66,90	74
75	74,72	74,45	74,19	73,92	73,65	73,39	73,13	72,87	72,61	72,35	72,10	71,84	71,59	71,35	71,10	70,85	70,61	70,37	70,12	69,89	69,64	69,42	69,18	68,95	68,71	68,49	68,26	68,03	67,80	75
76	75,72	75,45	75,18	74,90	74,63	74,37	74,10	73,84	73,58	73,32	73.06	72,80	72,55	72,30	72,05	71,80	71,55	71,30	71,05	70,82	70,57	70,34	70,10	69,87	69,63	69,40	69,17	68,93	68,70	76
77	76,72	76,44	76,17	75,89	75,61	75,35	75,08	74,81	74,55	74,28	74,02	73,76	73,51	73,25	73,00	72,74	72.49	72,24	71,98	71,75	71,50	71,27	71,03	70,79	70,54	70,31	70,08	69,84	69,61	77
78	77,71	77,43	77,15	76,87	76,59	76,33	76,05	75,78	75,51	75,25	74,98	74,71	74,46	74,20	73,94	73,69	73,43	73,18	72,92	72,68	72,43	72,19	71,95	71,70	71,46	71,22	70,99	70,75	70,51	78
79	78,71	78,42	78,14	77,86	77,58	77,31	77,03	76,75	76,48	76,21	75,94	75,67	75,41	75,15	74,89	74,63	74,37	74,11	73,85	73,61	73,36	73,12	72,87	72,62	72,38	72,14	71,90	71,65	71.42	79
80	79,70	79,42	79,13	78,85	78,56	78,28	78,00	77,73	77,45	77,18	76,90	76,63	76,37	76,10	75,84	75,58	75,31	75,06	74,79	74,54	74,29	74,04	73,79	73,54	73,30	73,05	72,81	72,56	72,32	80
81	80,70	80,41	80,12	79,83	79,54	79,26	78,98	78,70	78,42	78,14	77,86	77,59	77,32	77,05	76,79	76,52	76,25	76,00	75,73	75,47	75,22	74,97	74,71	74,46	74,22	73,96	73,72	73,47	73,22	81
82	81,69	81,40	81,11	80.82	80,52	80,24	79,95	79,67	79,39	79,11	78.82	78,55	78,28	78,00	77,74	77,47	77,19	76,94	76,66	76,40	76,15	75,89	75,63	75,38	75,13	74,88	74,63	74,37	74,13	82
83	82,69	82,39	82,10	81,81	81,51	81,22	80,93	80,64	80,36	80,07	79,78	79,50	79,23	78,95	78,68	78,41	78,13	77,87	77,60	77,34	77,08	76,82	76,56	76,30	76,05	75,79	75,54	75,28	75,03	83
84	83,69	83.39	83,09	82,79	82,49	82,20	81,90	81,61	81,32	81,04	80,75	80,46	80,19	79,91	79,63	79,35	79,08	78,81	78,53	78,27	78,00	77,74	77,48	77,22	76,96	76,70	76,45	76,19	75,94	84
85	84,68	84,38	84,08	83,78	83,47	83,17	82,88	82,58	82,29	82,00	81,71	81,42	81,14	80,86	80,58	80,30	80,02	79,75	79,47	79,20	78,93	78,67	78,40	78,14	77,88	77,62	77,36	77,10	76,84	85
86	85,68	85,37	85,07	84,76	84,45	84,15	83,85	83.55	83,26	82,97	82,67	82,38	82,10	81,81	81,53	81,24	80,96	80,69	80,40	80,13	79,86	79,59	79,32	79,06	78,80	78,53	78,27	78,00	77,74	86
87	86,68	86,37	86,06	85,75	85,43	85,13	84,83	84,53	84,23	83,93	83,63	83,33	83,05	82,76	82,48	82,19	81,90	81,63	31,33	81,06	80,79	80,52	80,25	79,98	79,71	79,44	79,18	78,91	78,65	87
88	87,67	87,36	87,05	86,73	86,42	86,11	85,80	85,50	85,20	84,90	84,59	84,29	84,01	83,71	83,42	83,13	82,84	82,57	82.27	81,99	81,72	81,44	81,17	80,90	80,63	80,36	80,09	79,82	79,55	88
89	88,67	88,35	88,04	87,72	87,40	87,09	86,78	86.47	86,16	85.86	85.56	85,25	84,96	84,66	84,37	84,08	83,78	83,50	83,22	82,93	82,65	82,37	82,09	81.82	81,55	81,27	81,00	80,72	80,46	89
90	89,67	89,34	89,02	88,70	88,38	88,07	87,75	87,44	87,13	86,82	86,52	86,21	85,92	85,62	85,32	85,02	84,72	84,44	84,14	83,86	83,57	83,30	83,02	82,74	82,46	82,18	81,91	81,63	81,36	90
91	90,66	90,34	90,01	89,69	89,36	89,05	88,73	88.41	88,10	87,79	87,48	87,17	86,87	86,57	86,27	85,96	85,66	85,38	85,07	84,79	84,50	84,22	83,94	83,66	83,38	83,09	82,82	82,54	82,26	91
92	91,66	91,33	91,00	90,67	90,34	90,03	89,70	89,38	89,07	88,75	88,44	88,13	87,83	87,52	87,22	86,91	86,60	86,32	86,01	85,72	85,43	85,15	84,86	84,58	84,29	84,01	83,73	83,44	83,17	92
93	92,66	92,32	91,99	91,66	91,33	91,01	90,68	90,36	90,03	89,72	89.40	89,08	88,78	88,47	88,16	87,85	87,54	87,25	86,95	86,66	86,36	86,08	85,79	85,50	85,21	84,92	84,64	84,35	84,07	93
94	93.65	93.31	92,98	92.64	92,31	91,98	91,65	91,33	91,00	90,68	90.36	90.04	89,73	89,42	89,11	88,80	88,49	88,19	87,88	87,59	87,28	87,00	86,71	86,42	86,13	85,83	85,55	85,26	84,98	94
95	94.65	94.31	93,97	93,63	93,29	92,96	92,63	92.30	91,97	91,65	91.33	91,00	90,68	90,38	90,06	89,74	89,43	89,13	88,82	88,52	88,21	87,93	87,63	87,34	87,04	86,75	86,46	86,17	85,88	95
96	95,65	95,30	94,96	94,61	94.27	93,94	93,60	93,27	92,94	92,61	92,29	91,96	91,64	91,33	91,01	90,69	90,37	90.07	89,75	89,45	89,14	88,85	88,55	88,26	87,96	87,66	87,37	87,07	86,78	96
97	96,64	96,29	95,95	95,60	95.25	94,92	94,58	94,24	93,91	93.57	93,25	92,92	92,59	92,28	91,96	91,63	91,31	91,00	90,68	90,38	90,07	89,78	89,48	89,18	88,87	88,57	88,28	87,98	87,69	97
98	97,64	97.28	96,93	96.58	96,24	95,90	95.55	95.21	94.87	94.54	94,21	93,87	93,55	93,23	92,90	92,58	92,25	91,94	91,62	91,31	91,00	90,70	90,40	90,09	89,79	89,48	89,19	88.89	88,59	98
99	98,64	98,27	97,92	97.57	97.22	96.87	96.53	96,18	95.84	95.50	95,17	94.83	94·50	94,18	93,85	93,52	93,19	92,88	92,55	92,24	91,93	91,63	91,32	91,01	90,71	90,40	90.10	89,79	89,50	99
100	99,63	99,27	98,91	98,56	98,20	97,85	97,50	97,16	96,81	96,47	96,13	95,79	95,46	95,13	94,80	94,47	94,14	93,82	93,49	93,18	92,86	92,55	92,24	91,93	91,62	91,31	91,01	90,70	90,40	100

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ, A LA PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760mm, D'APRÈS LUNGE

(Les indications du baromètre doiveut être diminuées de 1mm pour les températures de 5° à 1[…], de 2mm pour les températures 13° à 19°, de 3mm ponr les températures de 20° à 25°).

	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
1	0,934	0,937	0.940	0,942	0,945	0,947	0,950	0,953	0,955	0,958	0,961	0,963	0.966	0,968	0,97
2	1,868	1,874	1,879	1.884	1,890	1.895	1,900	1,905	1,911	1,916	1,921	1,926	1,932	1,937	1,94
3	2,803	2,810	2,818	2,826	2,834	2,842	2,850	2,858	2,866	2,874	2,882	2,889	2,898	2,905	2,91
4	3,738	3,747	3,758	3,768	3,779	3,789	3,800	3,810	3.821	3,832	3.842	3,852	3,864	3,874	3,8
5	4,672	4,685	4,697	4.711	4,724	4,736	4,750	4,763	4,777	4,790	4,803	4,816	4,830	4,842	4,8
6	5,607	5,621	5,637	5,653	5,669	5,684	5,700	5,716	5,732	5,747	5,763	5,779	5,796	5,810	5,8
7	6,540	6,558	6,577	6,595	6,614	6,631	6,650	6,668	6,687	6,705	6,724	6,742	6,762	6,779	6,7
8	7,474	7,494	7,516	7,537	7,558	7,578	7,600	7,621	7,642	7,663	7,684	7,705	7,728	7,747	7,7
9	8,409	8,431	8,456	8,479	8,503	8,526	8,550	8,573	8,598	8,621	8,645	8,668	8,693	8,716	8,7
10	9,34	9,37	9,40	9,42	9,45	9,47	9,50	9,53	9,55	9,58	9,61	9,63	9,66	9,68	9,71
11	10,28	10.31	10,34	10,36	10,39	10,42	10,45	10,48	10,51	10,54	10,57	10,59	10.62	10,65	10,6
12	11,21	11,24	11,27	11,30	11,34	11,37	11,40	11,43	11,46	11,50	11,53	11,56	11,59	11,62	11,6
13	12,14	12,18	12,21	12,24	12,28	12,31	12.35	12,38	12,41	12,45	12,49	12.52	12.55	12,59	12,6
14	13,08	13,12	13,16	13,19	13,23	13,26	13,30	13,34	13,37	13,41	13,45	13,48	13,52	13,56	13,5
15	14,02	14.06	14,10	14,13	14,17	14,21	14.25	14,29	14,33	14,37	14,41	14,44	14,48	14,52	14,5
16	14,95	14.99	15,03	15,07	15,11	15,15	15,20	15,24	15,28	15,33	15,37	15,41	15,45	15,49	15,5
17	15,88	15,93	15,98	16,02	16,06	16,10	16,15	16,19	16,23	16,28	16,33	16,37	16,41	16,46	16,5
18	16,82	16,87	16,92	16,96	17,01	17,05	17,10	17,15	17,19	17,24	17,29	17,33	17,38	17,43	17,4
19	17,76	17,81	17,86	17,90	17,95	18,00	18,05	18,10	18,15	18,21	18,25	18,29	18,35	18,40	18,4
20	18,68	18,74	18,79	18,84	18,90	18,95	19,00	19,05	19,11	19,16	19,21	19,26	19,32	19,37	19,4
21	19,62	19.68	19,73	19,78	19,84	19,90	19,95	20,00	20,06	20,12	20,17	20,22	20,28	20,34	20,3
22	20,55	20,61	20,67	20,72	20,78	20,84	20,90	20,96	21,01	21,07	21,13	21,19	21,25	21,31	21,3
23	21,49	21,55	21.61	21,66	21,73	21,79	21,85	21,91	21,97	22,03	22,09	22,15	22.21	22,27	22,3
24	22,43	22,49	22,55	22,61	22,68	22,74	22,80	22,86	22,92	22,99	23,05	23,11	23,18	23,24	23,3
25	23,35	23,42	23,49	23,55	23,62	23,69	23,75	23,81	23,88	23,95	24,01	24,07	24,14	24,21	24,2
26	24,29	24.36	24.43	24,50	24,57	24,64	24,70	24,77	24,83	24,90	24,97	25,04	25,11	25,18	25,2
27	25,23	25.30	25,37	25,44	25,51	25.58	25,65	25,72	25,79	25.86	25,93	26,00	26.07	26,14	26,2
28	26,16	26,23	26,20	26,37	26,45	26.53	26.60	26,67	26,74	26,82	26,89	26,96	27.04	27,12	27,1
29	27,10	27,17	27,14	27,31	27,40	27,48	27,55	27,62	27,70	27,78	27,85	27,92	28,00	28,08	28,1
30	28,03	28,10	28,18	28,26	28,34	28,42	28,50	28,58	28,66	28,74	28,82	28,89	28,97	29,05	29,1
31	28,97	29.04	29,12	29,20	29,29	29,37	29,45	29.53	29,62	29,70	29,78	29,86	29,94	30,02	30,1
32	29,90	29,98	30,06	30,14	30,23	30,32	30,40	30,48	30,57	30,66	30,74	30,82	30,91	30,99	31,0
33	30,83	30,91	31.00	31,08	31,17	31,26	31,35	31,43	31,52	31,61	31,70	31,78	31.87	31,96	32,0
34	31,77	31,85	31,94	32,03	32,12	32,21	32,30	32,39	32,48	32,57	32,66	32,75	32,84	32,93	33,0
35	32.71	32.79	32,88	32,97	33,07	33,16	33,25	33,34	33,44	33,53	33,62	33,71	33,80	33,89	33.9
36	33,64	33.73	33,82	33,91	34,01	34,10	34,20	34,29	34,39	34,49	34,58	34,67	34,77	34,86	34,9
37	34,57	34.66	34,76	34,86	34,96	35,05	35,15	35,25	35,35	35,45	35,54	35,63	35,73	35,83	35,9
38	35,50	35.60	35,70	35,80	35,90	36,00	36,10	36,20	36,30	36,40	36,50	36,60	36,70	36,80	36,9
39	36,44	36,54	36.64	36,74	36.85	36,95	37,05	37,15	37,26	37,37	37,47	37,57	37,67	37,77	37,8
40	37,38	37,48	37,58	37,68	37,79	37,89	38,00	38,10	38,21	38,32	38,42	38,52	38,64	38,74	38,8
41	38,31	38,41	38,52	38,62	38,74	38,84	38,95	39,05	39,17	39,28	39,38	39,48	39,60	39,71	39,8
42	39,23	39,35	39.46	39,57	39,69	39,79	39,90	40,01	40,12	40,23	40,34	40,44	40,56	40,68	40,7
43	40,18	40,29	40,40	40,51	40.62	40,73	40,85	40,96	41,08	41,19	41,30	41,41	41,53	41,64	41,7
44	41,11	41,22	41,34	41,44	41,56	41,68	41,80	41,91	42,03	42,16	42,27	42,38	42,50	42,62	42,7
45	42,05	42,16	42,28	42.39	42.52	42,63	42,75	42,87	42,99	43,11	43,22	43,34	43,46	43,58	43,6
46	42.98	43,10	43,22	43,34	43.46	43,58	43,70	43,82	43,94	44 06	44,18	44,30	44,42	44,54	44,6
47	43,91	44,03	44,15	44.27	44.40	44,52	44,65	44,77	44,90	45,03	45,15	45,26	45,39	45,52	45,6
48	44,84	44.96	45,09	45,22	45,35	45,47	45.60	45,72	45,85	45,98	46,10	46,23	46,36	46,49	46,6
49	45,78	45.91	46.04	46,17	46,30	46.42	46,55	46,67	46,80	46,94	47.06	47,19	47,32	47,44	47,5
50	46,72	46,85	46,97	47,11	47,24	47,36	47,50	47,63	47,77	47,90	48,03	48,16	48,30	48,42	48,5

740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
0,974	0,976	0,979	0,982	0,984	0,987	0,989	0,992	0,995	0,997	1	1,003	1,005	1,008	1,011	1,013	1
1,947	1,953	1,958	1,963	1,968	1,974	1,979	1,984	1,989	1,995	2	2,005	2,011	2,016	2,021	2,026	2
2,921	2,929	2,937	2,945	2,953	2,960	2,968	2,976	2,984	2,992	3	3.007	3,016	3,024	3,032	3,039	3
3,895	3.905	3,916	3,926	3,937	3,947	3,958	3,968	3,979	3,990	4	4,010	4,021	4,032	4,042	4,052	4
4,868	4,882	4.895	4,908	4,921	4,934	4,947	4,960	4,974	4,987	5	5,013	5,026	5,040	5,053	5,066	5
5,842	5,858	5,874	5,890	5,905	5,921	5,937	5,952	5,968	5,984	6	6,016	6,032	6,047	6,063	6,079	6
6,816	6,834	6,853	6,871	6,889	6,908	6,926	6,944	6,963	6,982	7	7,018	7,037	7,055	7,074	7,092	7
7,790	7,810	7,832	7,853	7,874	7,894	7,916	7,936	7,958	7,979	8	8,021	8,042	8,063	8,084	8,106	8
8,763	8,787	8,811	8,834	8,858	8,881	8,905	8,929	8,952	8,977	9	9,023	9,048	9,071	9,095	9,119	9
9,74	9,76	9,79	9,82	9,84	9,87	9,89	9,92	9,95	9,97	10	10,03	10,05	10,08	10,11	10,13	10
10,71	10,74	10,77	10,80	10,82	10,85	10,88	10,91	10,94	10,97	11	11,03	11,06	11,09	11,12	11,14	11
11,68	11,71	11,75	11,78	11,81	11.84	11,87	11,90	11,94	11,97	12	12,04	12,07	12,10	12,13	12,16	12
12.66	12,69	12,73	12,76	12,79	12,83	12,86	12,89	12,93	12,96	13	13,04	13,07	13,10	13,14	13,17	13
13,63	13,66	13,70	13,74	13,78	13,82	13,85	13,88	13,92	13,96	14	14,04	14,07	14,11	14,15	14,17	14
14.60	14,64	14,69	14,73	14,77	14,81	14,84	14,87	14,92	14,96	15	15,04	15,08	15,12	15,16	15,19	15
15.58	15,62	15,67	15,71	15,75	15,79	15,83	15,87	15,91	15,95	16	16,05	16,09	16,13	16,17	16,21	16
16,55	16,60	16,65	16,69	16,73	16,78	16,82	16,86	16.91	16,95	17	17,05	17,09	17,14	17,18	17,22	17
17,52	17,57	17,62	17,67	17,72	17,77	17,81	17,85	17,90	17,95	18	18,05	18,10	18,15	18,19	18,23	18
18,50	18,55	18,60	18,65	18,70	18,75	18,80	18,85	18,90	18,95	19	19,05	19,10	19,15	19,20	19,25	19
19,47	19,53	19,58	19,63	19,68	19,74	19,79	19,84	19,89	19,95	20	20,05	20,11	20,16	20,21	20,26	20
20,44	20,50	20,56	20.61	20,66	20,72	20,77	20,83	20,89	20,94	21	21,05	21,11	21,17	21,22	21,27	21
21,42	21,48	21.54	21,59	21,65	21,71	21,76	21,82	21.88	21,94	22	22,06	22,12	22,18	22,23	22,28	22
22,39	22,45	22,51	22,57	22,64	22,70	22,75	22,81	22,88	22,94	23	23,06	23,12	23,18	23,24	23,30	23
23,36	23,43	23,50	23,56	23,63	23,69	23,74	23,80	23,87	23,93	24	24,06	24,13	24,19	24,25	24,31	24
24,34	24,41	24.48	24.54	24,61	24,67	24,73	24,80	24,87	24,93	25	25,06	25,13	25,20	25,26	25,32	25
25,31	25,38	25.45	25,52	25,59	25,66	25,72	25,79	25,86	25,93	26	26.06	26,14	26,21	26,27	26,34	26
26,28	26,36	26,43	26,50	26,58	26,65	26,71	26,78	26,86	26,93	27	27,07	27,15	27,22	27,28	27,35	27
27,26	27,33	27,41	27,48	27,56	27,63	27,70	27,77	27,85	27,92	28	28,07	28,15	28,23	28,29	28,36	28
28,23	28,31	28,39	28,47	28,55	28,62	28,69	28,76	28,84	28,92	29	29,07	29,16	29,24	29.30	29,37	29
29,21	29,29	29,37	29,45	29,53	29,60	29,68	29,76	29,84	29,92	30	30,07	30,16	30,24	30,32	30,39	30
30,18	30,26	30,35	30,43	30,51	30,59	30,67	30,75	30,84	30,92	31	31,08	31,17	31,25	31,33	31,41	31
31,15	31,24	31,33	31,41	31,50	31,58	31,66	31,74	31,83	31,92	32	32,08	32,17	32,26	32,34	32,42	32
32,13	32.21	32,30	32,39	32,48	32,56	32,65	32,73	32,82	32,91	33	33,08	33,18	33,27	33,35	33,43	33
33,10	33,19	33,28	33.37	33,46	33,55	33,64	33,73	33,82	33,91	34	34,09	34,18	34,28	34,36	34.45	34
34,07	34,17	34,27	34,36	34,45	34,54	34,63	34,72	34,82	34,91	35	35,09	35,19	35,28	35,37	35,46	35
35,05	35,15	35,25	35,34	35,43	35,52	35,62	35,71	35,81	35,91	36	36,09	36,19	36,29	36,38	36,47	36
36,02	36,12	36,22	36,32	36,42	36.51	36,61	36,71	36,81	36,90	37	37,09	37,20	37,30	37,39	37,49	37
37,00	37,10	37,20	37,30	37,40	37,50	37,60	37,70	37,80	37,90	38	38,10	38,20	38,30	38,40	38,50	38
37,97	38,07	38,18	38,28	38,39	38.49	38,59	38,69	38,80	38,90	39	39,10	39,21	39,31	39,41	39,51	39
38,95	39,05	39,16	39,26	39,37	39,47	39,58	39,68	39,79	39,90	40	40,10	40,21	40,32	40,42	40,52	40
39,92	40,02	40,14	40,24	40,36	40,46	40,56	40,67	40,79	40,89	41	41,11	41,22	41,33	41,43	41,54	41
40,89	41,00	41,12	41,22	41,34	41,44	41,55	41,66	41,78	41,89	42	42,11	42,22	42.34	42,44	42,55	42
41,86	41,97	42,10	42,20	42,32	42,43	42,54	42,66	42,78	42,89	43	43,11	43,23	43,35	43,45	43,56	43
42,84	42,95	43,07	43,18	43,30	43,42	43,53	43,65	43,77	43,89	44	44,12	44,23	44,35	44,46	44,58	44
43,81	43,93	44,06	44,17	44,29	44,40	44,52	44,64	44,76	44,88	45	45,12	45,24	45,36	45,47	45,59	45
44,78	44,90	45,03	45,15	45,27	45,39	45,51	45,63	45,76	45,88	46	46,12	46,24	46,36	46,48	46,60	46
45,76	45,88	46,01	46,13	46,26	46,38	46,50	46,63	46,76	46,88	47	47,12	47,25	47,38	47,49	47,61	47
46,73	46,85	46,99	47,12	47,24	47,36	47,49	47,62	47,75	47,87	48	48,13	48,25	48,39	48,51	48,63	48
47,70	47,83	47,97	48,10	48,23	48,35	48,48	48,61	48,74	48,87	49	49,13	49,26	49,40	49,52	49,64	49
48,68	48,82	48,95	49,08	49,21	49,34	49,47	49,60	49,74	49,87	50	50,13	50,26	50,40	50,53	50,66	50

TABLE POUR LA RÉDUCTION D'UN VOLUME DE GAZ, A LA PRESSION BAROMÉTRIQUE DE 760mm, D'APRÈS LUNGE

(Les indications du baromètre doivent être diminuées de 1mm pour les températures de 5° à 10°, de 2mm pour les températures de 13° à 19°, de 3mm pour les températures de 20° à 25°),

	710	712	714	716	718	720	722	724	726	728	730	732	734	736	738
51	47,65	47,79	47,92	48,05	48,18	48,31	48.45	48,59	48,73	48,86	48,99	49,12	49,26	49.39	49,52
52	48,58	48,72	48.85	48,99	49,13	49,26	49,40	49,54	49,68	49,82	49,96	50,08	50,22	50.36	50,49
53	49,52	49,66	49,79	49,93	50,07	50,21	50,35	50,48	50,64	50,78	50,91	51,05	51,19	51,33	51,46
54	50,45	50,59	50,73	50,87	51,01	51,15	51,30	51,44	51,59	51,73	51,87	52,01	52,16	52,30	52,44
55	51,38	51,53	51,67	51,82	51,96	52.10	52,25	52,39	52,54	52,69	52,83	52.98	53.13	53,27	53,41
56	52.32	52,47	52,61	52,76	52,91	53,05	53,20	53,35	53,50	53,65	53,79	53,94	54,09	54.23	54.37
57	53,25	53,41	53,55	53,70	53,85	54,00	54,15	54,30	54,45	54,60	54,75	54,90	55,05	55,20	55.35
58	54.19	54,34	54,49	54,64	54,79	54,94	55,10	55,25	55,41	55,56	55,71	55.86	56,02	56,17	56,32
59	55,13	55.28	55.43	55,59	55,74	55,89	56,05	56,21	56.37	56,52	56,67	56,83	56,99	57,14	57.29
60	56,07	56,22	56,37	56,53	56,69	56,84	57,00	57,16	57,32	57,47	57,63	57,79	57,95	58,10	58,26
61	57,00	57,15	57,31	57,47	57,63	57,79	57,95	58,11	58,27	58,43	58,59	58,75	58,91	59,07	59,23
62	57,93	58,09	58,25	58,41	58,58	58,74	58,90	59,06	59,23	59,39	59,55	59,72	59,88	60,04	60,20
63	58,87	59,03	59,19	59,35	59 52	59,68	59,85	60,01	60,18	60,35	60.51	60,68	60,85	61,01	61,17
64	59.80	59,96	60,13	60,30	60,47	60.63	60,80	60,97	61,14	61,30	61,47	61,64	61,81	61.98	62,15
65	60,74	60,90	61,07	61,24	61,41	61,58	61,75	61,92	62,09	62,26	62,43	62,60	62,77	62,94	63,11
66	61.67	61,84	62,01	62,18	62,35	62,52	62,70	62,87	63,05	63,22	63,39	63,57	63,74	63,91	64,08
67	62,60	62,77	62,95	63,12	63,30	63,47	63,65	63,82	64,00	64,18	64,35	64,53	64,71	64,88	65,06
68	63,54	63,71	63,89	64,06	64,24	64,42	64,60	64,78	64,96	65,13	65,31	65,50	65,68	65.85	66,03
69	64,47	64.65	64,83	65,01	65,19	65,37	65,55	65,73	65,91	66,09	66,27	66,45	66,64	66,82	67,00
70	65,40	65,58	65,77	65,95	66,14	66,32	66,50	66,68	66,87	67,05	67,24	67,42	67,61	67,79	67,97
71	66,34	66,52	66,71	66,89	67,08	67,26	67,45	67,63	67,82	68,01	68,20	68,39	68,58	68,76	68,94
72	67,27	67,46	67,65	67,83	68,02	68,21	68,40	68,59	68,78	68,97	69,16	69,35	69,54	69,73	69,92
73	68,20	68,39	68,58	68,77	68,97	69.16	69,35	69,54	69,73	69,92	70,12	70,31	70,51	70,69	70,88
74	69,14	69,33	69,53	69,72	69,92	70,11	70,30	70,49	70,69	70,88	71,08	71,28	71.48	71,66	71,85
75	70,07	70,27	70,47	70,66	70,86	71,05	71,25	71,44	71,64	71,84	72,04	72,24	72,44	72,63	72,82
76	71,01	71,21	71,41	71,60	71.80	72,00	72,20	72,40	72,60	72,80	73,00	73,20	73,40	73,60	73,80
77	71,94	72,14	72,34	72,54	72,75	72,95	73,15	73,35	73,55	73,75	73,96	74,17	74,37	74,57	74,77
78	72,87	73,07	73,28	73,48	73,69	73,89	74,10	74,30	74,51	74,71	74,92	75,12	75,33	75,53	75,74
79	73,80	74,01	74,22	74,42	74,63	74,84	75,05	75,25	75,46	75,67	75,88	76,09	76,30	76,50	76,71
80	74,74	74,94	75,16	75,37	75.58	75,78	76,00	76,21	76,42	76,63	76,84	77,05	77,27	77,47	77,68
81	75,67	75.88	76,10	76,31	76,53	76,74	76,95	77,16	77,37	77,58	77,80	78,02	78,23	78,44	78,65
82	76,60	76.82	77,04	77,25	77,47	77,68	77,90	78,11	78,33	78,54	78,76	78,98	79,20	79,41	79,62
83	77,54	77,76	77,98	78.19	78,41	78,63	78,85	79,07	79,28	79,50	79,72	79,94	80,16	80,38	80,60
84	78,47	78,69	78,91	79,13	79,35	79,57	79,80	80,02	80,24	80,46	80,68	80,90	81,12	81,34	81,56
85	79,41	79,63	79,86	80,08	80,31	80,53	80,75	80,97	81,19	81,41	81,64	81,87	82,10	82,31	82,53
86	80,34	80,57	80,80	81,02	81,25	81,47	81,70	81,92	82,15	82.37	82,60	82,83	83,06	83,28	83,50
87	81,28	81,50	81,74	81,96	82,19	82,42	82,65	82,87	83,10	83,33	83,56	83,79	84,02	84,25	84,48
88	82,21	82,44	82,68	82,90	83,13	83,36	83,60	83,83	84,06	84,29	84,52	84,76	85,00	85,22	85,45
89	83,15	83.38	83,62	83,85	84.08	84,31	84,55	84,78	85,02	85,25	85,48	85,72	85,96	86,19	86,42
90	84,09	84,31	84,56	84,79	85,03	85,26	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,68	86,93	87,16	87,39
91	85,02	85,25	85,50	85,73	85,98	86,21	86,45	86,69	86,93	87,17	87,41	87,65	87,89	88,12	88,36
92	85,95	86,19	86,44	86.68	86,92	87.16	87,40	87,64	87,89	88,13	88,37	88,61	88,86	89,09	89,33
93	86.89	87,12	87,38	87.62	87.87	88.11	88,35	88,59	88,84	89,08	89,33	89,57	89,82	90,06	90,30
94	87,82	88,06	88,32	88,56	88.81	89.05	89.30	89,54	89,80	90,04	90,29	90,54	90,79	91,03	91,27
95	88,76	89,01	89,26	89,50	89.75	90,00	90,25	90,50	90,75	91,00	91,25	91,50	91,75	92,00	92,25
96	89,69	89,94	90,20	90,45	90.70	90.95	91,20	91,45	91,70	91,95	92,21	92,46	92,72	92,97	93,22
97	90,62	90,87	91,13	91,38	91.64	91.89	92,15	92,40	92,66	92,91	93,17	93,43	93,68	93,93	94,19
98	91,56	91,82	92,07	92,33	92.59	92,84	93,10	93,35	93.62	93,87	94,13	94,39	94,65	94,90	95,16
99	92,49	92,75	93,01	93.26	93.53	93,79	94,05	94,31	94,57	94,83	95,09	95,35	95,61	95,87	96,13
100	93,42	93,68	93,95	94,21	94,47	94,74	95,00	95,26	95,53	95,79	96,05	96,32	96,58	96,84	97,11

740	742	744	746	748	750	752	754	756	758	760	762	764	766	768	770	
49,65	49,79	49,93	50,06	50,19	50,33	50,46	50,60	50,74	50,87	51	51,14	51,27	51,41	51,54	51,67	51
50,63	50,77	50,91	51,04	51,18	51,32	51,45	51,59	51,73	51,87	52	52,14	52,28	52,42	52,55	52,68	52
51,60	51,75	51,89	52,02	52,16	52.30	52,44	52,58	52,73	52,87	53	53,14	53,28	53,42	53.56	53,70	53
52,58	52,72	52,87	53,01	53,15	53,29	53,43	53,57	53,72	53,86	54	54,14	54,28	54,43	54,57	54,72	54
53,55	53,70	53,85	53,99	54,14	54,28	54,42	54,56	54,71	54,86	55	55,15	55,29	55,44	55,58	55,73	55
54,52	54,68	54,83	54,97	55,11	55,26	55,41	55,56	55,71	55,86	56	56,15	56,29	56,45	56,59	56,74	56
55,50	55,65	55,80	55,95	56,10	56,25	56,40	56,55	56,70	56,85	57	57,15	57,30	57,45	57,60	57,76	57
56,47	56,63	56,78	56,93	57,08	57,24	57,39	57,54	57,69	57,85	58	58,15	58,30	58,46	58,61	58,77	58
57,44	57,60	57,76	57,92	58,07	58,22	58,38	58,53	58,69	58,85	59	59,16	59,31	59,47	59,62	59,78	59
58,42	58,58	58,74	58,90	59,05	59,21	59,37	59,52	59,68	59,84	60	60,16	60,32	60,47	60,63	60,79	60
59,39	59,56	59,72	59,88	60,04	60,20	60,36	60,52	60,68	60,84	61	61,16	61,32	61,48	61,64	61,81	61
60,36	60,53	60,70	60,86	61,02	61,19	61,35	61,51	61,67	61,84	62	62,16	62,33	62,49	62,65	62,82	62
61,34	61,51	61,68	61,84	62,00	62.17	62,34	62,50	62,67	62,83	63	63,17	63.33	63,50	63,67	63,84	63
62,32	62,49	62,66	62.82	62,99	63,16	63,33	63,49	63,66	63,83	64	64,17	64,34	64,51	64,68	64,85	64
63,28	63,46	63,64	63,81	63,98	64,15	64,32	64,49	64,66	64,83	65	65,17	65,34	65,51	65,69	65,86	65
64,26	64,44	64,62	64,79	64,96	65,13	65,31	65,48	65,65	65,82	66	66,17	66,35	66,52	66,70	66,88	66
65,23	65,41	65,59	65,77	65,94	66,12	66,30	66,47	66,64	66,82	67	67,18	67,35	67,53	67,71	67,89	67
66,20	66,38	66,56	66,74	66,92	67,10	67,29	67,46	67,64	67,82	68	68,18	68,36	68,54	68,72	68,90	68
67,18	67,37	67,55	67,73	67,91	68,09	68,28	68.45	68,63	68,82	69	69,18	69,36	69,54	69,73	69,91	69
68,16	68,34	68,53	68,71	68,89	69,08	69,26	69,44	69,63	69,82	70	70,18	70,37	70,55	70,74	70,92	70
69,13	69,32	69,51	69,69	69,88	70,07	70,25	70,43	70,62	70,81	71	71,19	71,37	71,56	71,75	71,94	71
70,11	70,30	70,49	70,68	70,86	71,05	71,24	71,43	71,62	71,81	72	72,19	72,38	72,57	72,76	72,95	72
71,08	71,27	71,47	71,66	71,85	72,04	72,23	72,42	72,61	72,81	73	73,19	73.38	73,57	73,77	73,97	73
72,05	72,25	72,45	72,64	72,83	73,03	73,22	73,41	73,61	73,80	74	74,19	74,39	74.58	74,78	74,98	74
73,02	73,22	73,42	73,62	73,82	74,01	74,21	74,40	74,60	74,80	75	75,20	75,39	75,59	75,79	75,99	75
74,00	74,20	74,40	74,60	74,80	75,00	75,20	75,40	75,60	75,80	76	76,20	76,40	76,60	76,80	77,01	76
74,97	75,18	75,39	75,59	75,79	75,99	76,19	76,39	76,59	76,79	77	77,20	77,40	77,60	77,81	78,02	77
75,95	76,16	76,37	76,57	76,77	76,97	77,18	77,38	77,58	77,79	78	78,20	78,41	78,61	78,82	79,03	78
76,92	77,13	77,34	77,55	77,75	77,96	78,17	78,37	78,58	78,79	79	79,21	79,41	79,62	79,83	80,04	79
77,90	78,10	78,32	78,53	78,74	78,94	79,16	79,36	79,58	79,79	80	80,21	80,42	80,63	80,84	81,06	80
78,87	79,08	79,30	79,51	79,72	79,93	80,15	80,35	80,57	80,79	81	81,21	81,42	81,64	81,85	82,07	81
79,84	80,06	80,28	80,50	80,71	80,92	81,14	81,35	81,56	81,78	82	82,21	82,43	82,65	82,87	83,09	82
80,82	81,04	81,26	81,48	81,69	81,91	82,13	82,34	82,56	82,78	83	83,22	83,44	83,66	83,88	84,10	83
81,79	82,01	82,24	82,46	82,68	82,90	83,12	83,34	83,56	83,78	84	84,22	84,44	84,66	84,89	85,11	84
82,76	82,99	83,22	83,44	83,66	83,88	84,11	84,33	84,55	84,78	85	85,22	85,45	85,67	85,90	86,13	85
83,73	83,97	84,20	84,42	84,64	84,87	85,10	85,32	85,55	85,78	86	86,22	86,46	86,67	86,91	87,14	86
84,71	84,94	85,17	85,40	85,62	85,85	86,08	86,31	86,54	86,77	87	87,23	87,46	87,68	87,92	88,15	87
85,68	85,92	86,15	86,38	86,61	86,84	87,07	87,30	87,54	87,77	88	88,23	88,47	88,69	88,93	89,17	88
86,66	86,89	87,13	87,36	87,59	87,82	88,06	88,29	88,53	88,77	89	89,23	89,47	89,70	89,94	90,18	89
87,63	87,87	88,11	88,34	88,58	88,81	89,05	89,29	89,52	89,77	90	90,23	90,48	90,71	90,95	91,19	90
88,61	88,85	89,09	89,33	89,56	89,80	90,04	90,28	90,52	90,76	91	91,24	91,48	91,72	91,96	92,21	91
89,58	89,82	90,07	90,31	90,55	90,79	91,03	91,27	91,51	91,76	92	92,24	92,49	92,73	92,97	93,22	92
90,55	90,80	91,05	91,29	91,53	91,77	92,02	92,26	92,51	92,76	93	93,24	93,49	93,74	93,98	94,23	93
91,53	91,78	92,03	92,27	92,51	92,76	93,01	93,26	93,50	93,75	94	94,24	94,49	94,74	94,99	95,24	94
92,50	92,75	93,00	93,25	93.50	93,74	94,00	94,25	94,50	94,75	95	95,25	95,50	95,75	96,00	96,26	95
93,47	93,73	93,98	94,23	94,48	94,73	94,98	95,24	95,49	95,75	96	96,25	96,51	96,76	97,01	97,27	96
94,45	94,71	94,96	95,22	95,47	95,72	95,97	96,23	96,49	96,75	97	97,25	97,51	97,77	98,02	98,29	97
95,42	95,68	95,94	96,20	96,45	96,70	96,96	97,22	97,48	97,74	98	98,25	98,52	98,77	99,03	99,30	98
96,39	96,66	96.92	97,18	97,43	97,69	97,95	98,21	98,48	98,74	99	99,26	99,52	99,78	100,04	100,31	99
97,37	97,63	97,89	98,16	98,42	98,68	98,95	99,21	99,47	99,74	100	100,26	100,53	100,79	101,05	101,32	100

FORCE ÉLASTIQUE, VOLUME ET DENSITÉ DE LA VAPEUR D'EAU.

(La pression en kilogr. par centim. carré est le dixième de la tension mesurée en mètres d'eau).

Température.	Tension en atmosphères.		Tension en mètres de mercure.	Tension en mètres d'eau.	Volume occupé par un kil. de vapeur en mètres cubes.	Poids du mètre cube de vapeur.
o		atm	m	m	m. c.	k
0	1/166	0,0060	0,0046	0,0625	205,22240	0,00487266
5		0,0085	0,0065	0,0884	147,75371	0,00676800
10		0,0133	0,0091	0,1237	107,48908	0,00930320
15		0,0167	0,0127	0,1727	78,35263	0,01276340
17,86	1/50	0,0200	0,0152	0,2067	66,14496	0,01512517
20		0,0229	0,0174	0,2366	58,18440	0,01721000
25		0,0309	0,0235	0,3195	43,81498	0,02281840
29,37	1/25	0,0400	0,0304	0,4134	34,36449	0,02909000
30		0,0414	0,0315	0,4283	33,23320	0,03008428
33,30	1/20	0,0500	0,0380	0,5167	27,85253	0,03590307
35		0,0550	0,0418	0,5684	25,40909	0,03927636
37,38	1/16	0,0625	0,0475	0,6459	22,57831	0,04430600
40		0,0722	0,0549	0,7465	19,70135	0,05075875
42,66	1/12	0,0833	0,0633	0,8607	17,23227	0,05803375
45		0,0939	0,0714	0,9709	15,37885	0,06497714
46,25	1/10	0,1000	0,0760	1,0334	14,51564	0,06892666
50		0,1209	0,0919	1,2496	12,13377	0,08236000
50,60	1/8	0,1250	0,0950	1,2918	11,76950	0,08495800
53,35	1/7	0,1428	0,1086	1,4755	10,39195	0,09622000
55		0,1546	0,1175	1,5975	9,64802	0,10365238
56,63	1/6	0,1666	0,1267	1,7214	8,99644	0,11119230
60		0,1958	0,1488	2,0222	7,73688	0,12923823
60,40	1/5	0,2000	0,1518	2,0657	7,58297	0,13185937
65		0,2460	0,1869	2,5420	6,24774	0,16005555
65,36	1/4	0,2500	0,1900	2,5821	6,15667	0,16240770
70		0,3067	0,2331	3,1695	5,08438	0,19665454
75		0,3796	0,2885	3,9231	4,16858	0,23991111
80		0,4666	0,3546	4,8224	3,43994	0,29072857
81,72	1/2	0,5000	0,3800	5,1642	3,22712	0,30983570
85		0,5697	0,4330	5,8885	2,85644	0,35004166
90		0,6914	0,5254	7,1457	2,28699	0,41892000
92,18	3/4	0,7500	0,5700	7,7463	2,21512	0,45141000
95		0,8339	0,6338	8,6181	2,00605	0,49848777
100	1	1,0000	0,7600	10,3304	1,696000	0,5913000
105		1,1926	0,9064	12,3252	1,441136	0,6938857
106,33	1 1/4	1,2500	0,6500	12,9105	1,380541	0,7243000
110		1,4150	1,0754	14,6233	1,230642	0,8125166

FORCE ÉLASTIQUE, VOLUME ET DENSITÉ DE LA VAPEUR D'EAU.

(La pression en kilogr. par centim. carré est le dixième de la tension mesurée en mètres d'eau).

Température.	Tension en atmosphères.		Tension en mètres de mercure.	Tension en mètres d'eau.	Volume occupé par un kil. de vapeur en mètres cubes.	Poids du mètre cube de vapeur.
o		atm	m	m	m. c.	k
111,83	$1\frac{1}{2}$	1,5000	1,1400	15,4926	1,167228	0,8567000
115		1,6703	1,2694	17,2613	1,054766	0,9467400
116,50	$1\frac{3}{4}$	1,7500	1,3300	18,0747	1,012619	0,9875250
120		1,9622	1,4913	20,2787	0,910674	1,098075
120,64	2	2,0000	1,5200	20,6568	0,895462	1,115717
124,39	$2\frac{1}{4}$	2,2500	1,7200	23,2890	0,798033	1,253057
125		2,2946	1,7439	23,7135	0,788682	1,267941
127,83	$2\frac{1}{2}$	2,5000	1,9000	25,8210	0,729463	1,370875
130		2,6714	2,0303	27,6080	0,685943	1,457334
130,98	$2\frac{3}{4}$	2,7500	2,0900	28,4031	0,668363	1,496207
133,91	3	3,000	2,2800	30.9852	0,616697	1,620384
135		3,0969	2,3537	32,0056	0,599031	1,669346
136,72	$3\frac{1}{4}$	3,250	2,4700	33,5673	0,573576	1,743400
139,29	$3\frac{1}{2}$	3,500	2,6600	36,1490	0,534694	1,865826
140		3,5758	2,7176	36,9539	0,525188	1,903826
141,72	$3\frac{3}{4}$	3,750	2,8500	38,7315	0,503167	1,987318
144	4	4,000	3,0400	41,3130	0,474320	2,108285
145		4,1118	3,1250	42,4937	0,462251	2,163500
146,28	$4\frac{1}{4}$	4,2500	3,2300	43,8950	0,448860	2,227800
148,44	$4\frac{1}{2}$	4,5000	3,4200	46.4780	0,426093	2,346833
150		4,7118	3,5810	48,6944	0,408213	2,449666
150,35	$4\frac{3}{4}$	4,750	3,6100	49,0600	0,405507	2,466055
152,26	5	5,000	3,8000	51,6420	0,386960	2,584176
154,15	$5\frac{1}{4}$	5,250	3,9900	54,2240	0,370170	2,701352
155		5,3789	4,0880	55,5886	0,361807	2,763687
155,94	$5\frac{1}{2}$	5,500	4,1800	56,8060	0,354778	2,812250
157,64	$5\frac{3}{4}$	5,750	4,3700	59,3880	0,340669	2,934600
159,25	6	6,000	4,5600	61.9700	0,327779	3,050785
160		6,1197	4,6510	63,2443	0,321724	3,108142
165		6,9394	5,2740	71,6730	0,287055	3,482167
165,40	7	7,000	5,3200	72,2990	0,284938	3,509307
170		7,8434	5,9610	81,0577	0,256784	3,893666
170,84	8	8,000	6,0800	82,6270	0,252423	3,970636
175		8,8381	6,7170	91,3378	0,230490	4,318500
175,77	9	9,000	6,8400	92,9550	0,226771	4,407700
180		9,9289	7,5460	102,6105	0,207403	4,820000
180,30	10	10,000	7,6000	103,2840	0,206403	4,848444

Poids de vapeur et d'air contenus dans un mètre cube d'air saturé à différentes températures sous la pression normale de 760mm. — Chaleur contenue dans un mètre cube d'air saturé. — Poids d'air pour dissoudre 1 kil. de vapeur. — Poids d'un mètre cube d'air sec.

Température.	TENSION		POIDS			CHALEUR			Poids d'air pour dissoudre 1 kilogr. de vapeur.	Poids de 1m cube d'air sec.
	de la vapeur u	de l'air $0{,}76-u$	de la vapeur q	de l'air q'	TOTAL $q+q'$	de la vapeur C	de l'air c	TOTALE $C+c$		
o	mm		k.	k.	k.	unités	unités	unités	kilogr.	kil.
0	4,6	755,4	0,0049	1,2854	1,2903	2,9528	0,0000	2,9528	264,02	1,2932
5	6,5	753,5	0,0068	1,2589	1,2657	4,1290	1,9463	6,0753	185,39	1,2699
10	9,2	750,8	0,0094	1,2324	1,2418	5,7033	2,9293	8,6326	131,71	1,2474
15	12,7	747,3	0,0127	1,2052	1,2179	7,7845	4,2973	12,0818	94,610	1,2257
20	17,4	742,6	0,0171	1,1772	1,1943	10,5046	5,5964	16,1010	68,651	1,2047
25	23,6	736,4	0,0228	1,1478	1,1706	14,020	6,8208	20,841	50,276	1,1845
30	31,5	728,5	0,0301	1,1166	1,1467	18,517	7,9623	26,479	37,123	1,1649
35	41,8	718,2	0,0393	1,0829	1,1222	24,246	9,0093	33,255	27,565	1,1460
40	54,9	705,1	0,0507	1,0462	1,0969	31,351	9,9471	41,298	20,646	1,1276
45	71,4	688,6	0,0648	1,0056	1,0704	40,221	10,7577	50,979	15,507	1,1099
50	92,0	668,0	0,0825	0,9604	1,0427	51,143	11,415	62,558	11,676	1,0927
55	117,5	642,5	0,1034	0,9097	1,0131	64,480	11,893	76,373	8,7931	1,0760
60	148,8	611,2	0,1291	0,8524	0,9815	80,642	12,157	92,799	6,6042	1,0599
65	186,9	573,1	0,1597	0,7873	0,9470	100,055	12,164	112,219	4,9282	1,0441
70	233,1	526,9	0,1963	0,7133	0,9096	123,23	11,869	135,40	3,6342	1,0280
75	288,5	471,5	0,2395	0,6291	0,8686	150,70	11,215	161,92	2,6273	1,0141
80	354,6	405,4	0,2901	0,5332	0,8233	183,06	10,1392	193,20	1,8376	0,9997
85	433,0	327,0	0,3493	0,4241	0,7734	220,93	8,5678	229,50	1,2139	0,9857
90	525,5	234,5	0,4180	0,3000	0,7180	265,02	6,4181	271,44	0,7176	0,9721
95	633,8	126,2	0,4974	0,1592	0,6566	316,06	3,5961	319,66	0,3202	0,9589
100	760,0	0,0	0,5884	0,0000	0,5884	374,82	0,0000	374,82	0,0000	0,9460

TABLE POUR LA RÉDUCTION DE LA PRESSION D'EAU A LA PRESSION DE MERCURE.

Millimètres d'eau.	Millimètres de mercure	Millimètres d'eau.	Millimètres de mercure	Millimètres d'eau	Millimètres de mercure	Millimètres d'eau.	Millimètres de mercure	Millimètres d'eau.	Millimètres de mercure	Millimètres d'eau.	Millimètres de mercure
1	0,07	9	0,66	17	1,26	25	1,84	45	3,32	85	6,27
2	0,15	10	0,74	18	1,33	26	1,92	50	3,69	90	6,64
3	0,22	11	0,81	19	1,40	27	1,98	55	4,06	95	7,01
4	0,30	12	0,89	20	1,48	28	2,07	60	4,43	100	7,38
5	0,37	13	0,96	21	1,55	29	2,14	65	4,80	200	14,76
6	0,44	14	1,03	22	1,62	30	2,21	70	5,17	300	22,14
7	0,52	15	1,12	23	1,70	35	2,58	75	5,54	400	29,52
8	0,59	16	1,18	24	1,77	40	2,95	80	5,90	500	36,90

TABLE DES POIDS *G* DES BARRES DE FER ROND DE 100^{mm} DE LONGUEUR

(en millimètres et kilogrammes).

d	*G*	*d*	*G*	*d*	*G*	*d*	*G*	*d*	*G*
1	0,0006	41	1,028	81	4,014	121	8,958	161	15,859
2	0,0024	42	1,079	82	4,113	122	9,106	162	16,057
3	0,0055	43	1,131	83	4,215	123	9,256	163	16,256
4	0,0098	44	1,184	84	4,317	124	9,407	164	16,456
5	0,0153	45	1,239	85	4,420	125	9,560	165	16,657
6	0,022	46	1,295	86	4,525	126	9,713	166	16,859
7	0,030	47	1,352	87	4,631	127	9,868	167	17,063
8	0,039	48	1,410	88	4,738	128	10,024	168	17,268
9	0,050	49	1,469	89	4,846	129	10,181	169	17,474
10	0,061	50	1,530	90	4,956	130	10,340	170	17,682
11	0,074	51	1,591	91	5,067	131	10,500	171	17,890
12	0,088	52	1,654	92	5,178	132	10,660	172	18,100
13	0,103	53	1,719	93	5,292	133	10,823	173	18,311
14	0,120	54	1,784	94	5,406	134	10,986	174	18,524
15	0,138	55	1,851	95	5,522	135	11,151	175	18,737
16	0,157	56	1,919	96	5,639	136	11,316	176	18,952
17	0,177	57	1,988	97	5,757	137	11,483	177	19,168
18	0,198	58	2,058	98	5,876	138	11,652	178	19,385
19	0,221	59	2,129	99	5,996	139	11,821	179	19,603
20	0,245	60	2,203	100	6,118	140	11,992	180	19,823
21	0,270	61	2,277	101	6,241	141	12,164	181	20,044
22	0,296	62	2,352	102	6.365	142	12,337	182	20,266
23	0,324	63	2,428	103	6,491	143	12,511	183	20,489
24	0,352	64	2,506	104	6,617	144	12,686	184	20,714
25	0.382	65	2,585	105	6,745	145	12,864	185	20,940
26	0,414	66	2,665	106	6,874	146	13,042	186	21,167
27	0,446	67	2,746	107	7,005	147	13,221	187	21,395
28	0.480	68	2,829	108	7,136	148	13,301	188	21,624
29	0,515	69	2,913	109	7,275	149	13,583	189	21,855
30	0,551	70	2,998	110	7,403	150	13,766	190	22,087
31	0,588	71	3,084	111	7,538	151	13,950	191	22,320
32	0,627	72	3,172	112	7,675	152	14,136	192	22,554
33	0,666	73	3,260	113	7,812	153	14,322	193	22,790
34	0,707	74	3,350	114	7,951	154	14,510	194	23,027
35	0,749	75	3,442	115	8,091	155	14,699	195	23,265
36	0,793	76	3,534	116	8,233	156	14,889	196	23,504
37	0,838	77	3,628	117	8,375	157	15,081	197	23,744
38	0,883	78	3,722	118	8,519	158	15,274	198	23,986
39	0,931	79	3,818	119	8,664	159	15,468	199	24,229
40	0,979	80	3,916	120	8,810	160	15,663	200	24,473

TABLEAU DES POIDS DES PLAQUES MÉTALLIQUES,

Épaisseur de la tôle en millimètres.	POIDS EN KILOGRAMMES POUR UN MÈTRE CARRÉ.					
	Fer.	Fonte.	Laiton.	Cuivre.	Plomb.	Zinc.
1	7,79	7,24	8,51	8,79	11,35	6,86
2	15,58	14,49	17,02	17,58	22,70	13,72
3	23,36	21,73	25,52	26,36	34,06	20,58
4	31,15	28,97	34,03	35,15	45,41	27,44
5	38,94	36,22	42,54	43,94	56,76	34,31
6	46,73	43,46	51,05	52,73	68,11	41,17
7	54,52	50,70	59,56	61,52	79,46	48,03
8	62,30	57,94	68,06	70,30	90,82	54,89
9	70,09	65,19	76,57	79,09	102,17	61,75
10	77,88	72,43	85,08	87,88	113,52	68,61
11	85,67	79,67	93,59	96,67	124,88	75,47
12	93,46	86,92	102,10	105,46	136,22	82,33
13	101,24	94,16	110,60	114,24	147,58	89,19
14	109,03	101,40	119,11	123,03	158,93	96,05
15	116,82	108,65	127,62	131,82	170,28	102,92
16	124,61	115,85	136,13	140,61	181,63	109,78
17	132,40	123,13	144,64	149,40	192,98	116,64
18	140,18	130,37	153,14	158,18	204,34	123,50
19	147,97	137,62	161,65	166,97	215,69	130,36
20	155,76	144,86	170,16	175,76	227,04	137,22
21	163,55	152,10	178,67	184,55	238,39	144,08
22	171,34	159,35	187,18	193,34	249,74	150,94
23	179,12	166,59	195,68	202,12	261,10	157,80
24	186,91	173,83	204,19	210,91	272,45	164,66
25	194,70	181,08	212,70	219,70	283,80	171,53

TABLE DES POIDS EN KILOGRAMMES D'UN MÈTRE COURANT DE TUYAU DE PLOMB.

Diamètre intérieur en millimètres.	ÉPAISSEURS EN MILLIMÈTRES.										
	2	2,5	3	4	5	6	7	8	9	10	12
5	0,500	0,670	0,856	»	»	»	»	»	»	»	»
6	0,570	0,758	0,963	»	»	»	»	»	»	»	»
7	0,642	0,847	1,070	»	»	»	»	»	»	»	»
8	0,713	0,936	1,176	»	»	»	»	»	»	»	»
9	0,784	1,025	1,284	»	»	»	»	»	»	»	»
10	0,856	1,272	1,390	1,997	»	»	»	»	»	»	»
13	1,071	1,382	1,712	2,425	»	»	»	»	»	»	»
15	1,212	1,560	1,882	2,710	»	»	»	»	»	»	»
20	1,570	2,005	2,460	3,423	4,457	5,562	6,740	7,987	»	»	»
25	1,925	2,452	2,995	4,136	5,348	6,632	7,987	9,408	»	»	»
30	2,282	2,897	3,530	4,850	6,240	7,702	9,235	10,840	12,481	14,260	17,971
35	2,638	3,343	4,065	5,692	7,131	8,771	10,483	12,226	14,440	16,046	20,111
40	2,995	3,788	4,600	6,261	8,023	9,785	11,731	13,661	15,724	17,831	22,767
45	3,352	4,233	5,136	6,989	8,914	10,911	12,979	15,120	17,330	19,611	24,389
50	3,708	4,680	5,700	7,701	9,805	11,981	14,227	16,545	18,933	21,393	26,528
60	4,524	5,271	6,739	9,128	11,588	14,120	16,723	19,397	22,143	24,960	30,807
70	5,135	6,462	7,810	10,557	13,400	16,300	19,220	22,250	25,353	28,310	35,086
80	5,848	7,354	8,878	11,981	15,155	18,407	21,715	25,103	28,562	32,080	39,365
90	6,561	8,246	9,948	13,406	16,937	20,538	24,250	27,955	31,770	35,657	43,644
100	7,274	9,137	11,000	14,833	18,720	22,670	26,706	30,807	34,980	39,211	47,923
110	7,984	10,028	12,088	16,260	20,503	24,817	29,223	33,660	38,188	42,789	52,202
120	8,700	10,920	13,157	17,685	22,289	26,957	31,698	36,513	41,386	42,362	56,481

POIDS DES TUYAUX EN FONTE.

Diamètre des tuyaux D	POIDS PAR MÈTRE COURANT DES TUYAUX D'ÉPAISSEUR δ						
	8	10	12	14	16	18	20
60	12,40	15,93	19,66	23,57	27,67	31,94	36,41
70	14,19	18,20	22,39	26,76	31,31	36,04	40,96
80	15,99	20,48	25,12	29,94	34,95	40,14	45,51
90	17,85	22,75	27,85	33,13	38,59	44,23	50,06
100	19,64	25,79	30,59	36,32	42,23	48,33	54,61
110	»	»	33,33	39,50	45,87	52,42	59,16
120	»	»	36,05	42,69	49,52	56,61	63,71
130	»	»	38,78	45,87	53,16	60,62	68,26
140	»	»	41,50	49,06	56,79	64,72	72,81
150	»	»	44,24	52,24	60,44	68,81	77,87
160	»	»	46,97	55,43	64,08	72,90	81,92
180	»	»	52,43	61,80	71,37	81,10	91,02
200	»	»	57,89	68,17	78,64	89,29	100,12
220	»	»	»	74,54	85,92	97,48	109,22
240	»	»	»	80,92	93,20	105,66	118,32
260	»	»	»	97,29	100,48	113,86	127,42
300	»	»	»	100,03	115,04	130,24	145,63
350	»	»	»	115,95	133,25	150,72	168,39
400	»	»	»	131,88	151,46	171,20	191,14
500	»	»	»	163,74	187,86	211,33	236,64
600	»	»	»	194,00	224,27	253,11	282,16
700	»	»	»	225,82	260,68	294,08	327,66
800	»	»	»	257,72	297,08	335,02	373,16
900	»	»	»	289,57	333,50	375,96	418,66
1000	»	»	»	323,03	369,90	416,93	464,16

Dans cette table on ne tient compte que de la partie droite du tuyau, sans manchon et sans brides. Pour tenir compte de ces accessoires, on les transforme en un tuyau de diamètre D, d'épaisseur δ et de longueur l dont on trouve le poids dans la table.

Pour une bride la longueur l est très sensiblement 10 δ, pour les manchons 125 + 0,3 D.

TABLEAU POUR L'ÉTABLISSEMENT D'UN CHAUFFAGE A VAPEUR

(D'après le service central des constructions des Manufactures de l'État).

Diamètre intérieur des tuyaux à vapeur en millimètres.	Épaisseur en millimètres.	Poids au mètre.	Quantité de vapeur condensée par heure et par mètre de tuyau.	Kilogr. de vapeur à 2 atmosphères que peut débiter le tuyau par heure lorsqu'il est employé.		
				Comme tuyau de vapeur		Comme tuyau de retour avec une perte de 1/200 d'atmosphère par mètre.
				Avec une perte de 1/300 d'atmosphère par mètre.	Avec une perte de 1/200 d'atmosphère par mètre.	
20	1,5	k 1,100	k 0,300	23	28	52
25	1,5	1,500	0,360	41	50	92
30	2,0	2,00	0,420	65	78	146
35	2,0	2,30	0,480	93	114	209
40	2,0	2,61	0,540	129	158	290
45	2,0	2,92	0,600	175	217	393
50	2,5	4,08	0,650	230	279	513
55	2,5	4,47	0,700	291	355	657
60	2,5	4,86	0,750	360	440	810
65	2,5	5,24	0,800	437	535	1008
70	2,5	5,63	0,850	525	642	1170
75	2,5	6,02	0,900	624	763	»
80	3,0	7,61	0,950	734	897	»
85	3,0	8,16	1,000	855	1045	»
90	3,0	8,30	1,050	988	1208	»
95	3,5	10,15	1,100	1133	»	»
100	3,5	11,18	1,150	1290	»	»

PERTES DE PRESSION EN CENTIÈMES D'ATMOSPHÈRES CORRESPONDANTES A UNE DÉPENSE DE 10 KILOGR. DE VAPEUR PAR HEURE ET A UNE LONGUEUR DE 10^{m} DE TUYAU.

Diamètre du tuyau.	Centièmes d'atmosphères perdus.	Diamètre du tuyau.	Centièmes d'atmosphères perdus.
mm 20	0,6250	mm 45	0,0108
25	0,2050	50	0,0064
30	0,0823	55	0,0040
35	0,0380	60	0,0024
40	0,0195	»	»

PREMIÈRE PARTIE

LE SOUFRE ET SES DÉRIVÉS DIRECTS

ACIDE SULFUREUX. — SULFITES. — HYPOSULFITES. — ACIDE SULFURIQUE. — SULFURE DE CARBONE

SOUFRE

GÉNÉRALITÉS.

Le soufre est un des éléments les plus répandus dans l'écorce du globe, mais principalement à l'état combiné : on le rencontre sous cet état dans les sulfates (gypse, anhydrite, spath pesant, etc.) et dans les sulfures métalliques (pyrites, blende, galène, etc.), enfin sous forme de sulfures alcalins ou alcalino-terreux ou d'hydrogène sulfuré dans certaines eaux de sources. Il existe également à l'état natif dans certaines régions : c'est à cette dernière source qu'est emprunté presque tout le soufre employé dans l'agriculture ou les arts.

GISEMENTS ET ORIGINES DU SOUFRE A L'ÉTAT NATIF.

Solfatares. On rencontre des gisements de soufre en un grand nombre de points. Actuellement il s'en forme encore dans les terrains où se produisent des phénomènes volcaniques. Dans le voisinage des volcans en activité ou récemment éteints, les vapeurs de soufre pénètrent dans les roches perméables, et, en s'y condensant, produisent des dépôts constituant parfois des strates puissantes, tantôt elles forment de simples infiltrations dans la roche primitive toujours plus ou moins modifiée et sulfatée au contact du métalloïde ; parfois les vapeurs, trop chaudes pour se condenser dans les couches qu'elles traversent, atteignent l'atmosphère sous forme gazeuse, et brûlent au contact de l'air en donnant naissance à de l'acide sulfureux.

Quand les volcans ont depuis longtemps perdu leur activité, le soufre qu'ils dégagent n'existe plus à l'état libre, mais en combinaison dans les différents gaz exhalés, et ceux-ci, en se décomposant dans l'atmosphère, laissent déposer du soufre amorphe ; telle est l'origine des *solfatares* ou *fumerolles*, dont les plus connues existent en Italie et en Islande. Ces dégagements gazeux sont d'une nature très complexe. Ils renferment des sels, notamment des chlorures métalliques, de la vapeur d'eau, de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfureux ou de l'hydrogène sulfuré, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Les vapeurs

salines et l'acide chlorhydrique n'existent que dans les fumerolles correspondantes à une recrudescence d'activité volcanique.

Dans les gaz dégagés par la solfatare de Krisuvik en Islande, Bunsen a trouvé plus de 82 p. 100 en volume de vapeur d'eau, et environ 18 p. 100 de gaz permanents, dont le mélange avait la composition suivante :

Oxyde de carbone	87,45
Hydrogène	4,50
Hydrogène sulfuré	6,60
Azote	1,76
	100,00

Dans les autres solfatares étudiées, la proportion de l'hydrogène sulfuré, dans le mélange gazeux, variait de 1 à 13 p. 100, celle de l'hydrogène de 5 à 25.

D'après les estimations de Bunsen, la solfatare de Krisuvik émettait, lors de son voyage, 233 kilogr. d'hydrogène sulfuré et 12 kilogr. d'hydrogène par jour. Ce mélange riche d'hydrogène et d'hydrogène sulfuré avec l'air est éminemment inflammable : aussi le simple contact d'un corps en ignition (allumette, cigare, lave fluide, etc.) suffit pour en déterminer la combustion et l'on voit se développer, sur une assez grande étendue, un nuage blanc et brillant, dont l'aspect est principalement dû au soufre qui se dépose. Dans cette combustion, il se forme soit du soufre et de l'eau, si le mélange est pauvre ou refroidi par le contact du sol :

$$HS + O = HO + S$$

soit de l'acide sulfureux et de l'eau :

$$HS + 3O = HO + SO^2$$

Ces deux phénomènes différents de combustion peuvent se passer dans deux couches voisines qui ne tardent pas à se mélanger ; or, comme l'acide sulfureux et l'hydrogène sulfuré ne peuvent coexister en présence de la vapeur d'eau, ces deux corps réagissant l'un sur l'autre ; et, comme le phénomène se passe à une température assez élevée, le résultat final est encore la formation de soufre :

$$2\,HS + SO^2 = 3S + 2\,HO$$

C'est ainsi que l'on trouve du soufre natif dans le voisinage des fumerolles et parfois en quantité suffisante pour comporter une exploitation régulière. Les principales solfatares exploitées sont celles d'Italie, d'Islande, de la Nouvelle-Zélande et celles de Kalnicke, près d'Altsohl en Hongrie. Dans quelques-unes de ces solfatares. on trouve une variété de soufre de couleur orange contenant du sélénium et de l'arsenic (11,6 p. 100 d'arsenic, 0,26 de sélénium et 87,60 de soufre — Phipson). Les solfatares ayant cette origine ne fournissent au commerce que des qualités de soufre assez peu importantes.

Gisements de soufre dans les terrains tertiaires. C'est principalement dans les couches moyennes et inférieures de la formation tertiaire que se trouvent les gîtes de soufre les plus riches. Ces gîtes sont appelés *solfares* pour les distinguer des

précédents. Dans les pays où ces dépôts existent à côté de volcans, comme en Sicile, il ne paraît pas exister de relation entre leur production et les phénomènes volcaniques. D'autres dépôts, comme ceux de la Silésie, se sont formés dans des localités très éloignées des sièges d'éruptions volcaniques. M. Mottura, ingénieur des mines d'Italie, donne de l'origine de ces gisements de soufre l'explication suivante.

Se fondant sur l'origine lacustre des couches du miocène supérieur, qui comprennent les bancs solfifères, ainsi que sur la discontinuité en direction de ces derniers, M. Mottura suppose que les gîtes de soufre proviennent de la décomposition d'eaux de sources chargées de sulfure de calcium dans une série de lacs ou de lagunes. Ce sulfure de calcium serait résulté lui-même de la réduction du sulfate de chaux en dissolution par les hydrocarbures provenant soit d'émanations volcaniques, soit des matières organiques contenues dans les argiles salées du miocène inférieur. Il se dégage encore de ces hydrocarbures, notamment près de Girgenti et de Caltanisetta (Sicile), où les *maccalube* ou volcans de boue émettent de l'azote, de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné avec de l'eau salée boueuse.

Au contact de l'air, le sulfure de calcium se décompose à son tour, et donne du carbonate de chaux et de polysulfure de calcium, qui, lui-même, atteint par la décomposition, donne finalement du carbonate de chaux et du soufre. Le résultat est donc la précipitation d'équivalents égaux de soufre et de carbonate de chaux; par suite la teneur maxima du minerai serait 24 p. 100 de soufre. Mais, comme il a dû exister forcément dans l'eau de sources d'autres matières telles que le sulfate de chaux, le sulfate de strontiane, les marnes, les argiles, la teneur doit être inférieure à 24 p. 100, ce qui se vérifie dans la plupart des mines. Au reste, on rencontre très fréquemment des infiltrations bitumineuses qui corroborent cette théorie. Le sulfate de chaux et le sulfate de strontiane sont presque toujours les compagnons du soufre, ainsi que le demande l'hypothèse de M. Mottura.

Il existe toutefois quelques localités, comme à la solfare Caico (Montedoro), à Sommatino, à Riesi, à la Croce (Lercara), à Grotta-calda, où l'on trouve une teneur supérieure à 24 p. 100. Il faut admettre alors que des mouvements du sol ou des eaux ont porté sur d'autres points les eaux chargées de polysulfures, après la séparation première de carbonate de chaux; dans ce cas la richesse peut atteindre jusqu'à 61,55 p. 100 : car la deuxième réaction étant:

$$CaS^5 + O + CO^2 = 5S + CaO, CO^2$$

il y aurait, dans ce cas, 5 équivalents de soufre contre un de carbonate de chaux, si des matières étrangères ne s'étaient pas mêlées au dépôt, et si tout le sulfure de calcium avait entièrement subi la première phase de la décomposition, au moment du mouvement du sol. On ne trouve jamais, en effet, plus de 50 p. 100 de soufre dans les couches solfifères, et il est très rare que la richesse dépasse 30 p. 100.

Les gisements de soufre sont répandus dans presque toutes les parties du monde. Dans le district de Humboldt, aux États-Unis, on en a découvert un immense gisement[1]. Un autre a été récemment aussi trouvé au Chili, à Chillan.

1. *La Nature*, 1876, 95.

A l'île de Saba (Antilles hollandaises), en existe un, qui, d'après M. Kingzett[1], pourrait fournir du minerai de soufre à 60 p. 100, dans une gangue de gypse. M. Blackwell[2] a trouvé dans deux échantillons la composition suivante :

Soufre	80.57	75.81
Sulfate de chaux et silicates	14.90	20.56
Eau	4.53	5.63
	100.00	100.00

Sur le littoral de la mer Rouge, on avait commencé, il y a quelques années, l'exploitation d'un gisement très riche, à Bohar, le minerai titrait 45 p. 100. Les travaux sont suspendus.

En dehors de l'Europe, citons encore des dépôts tertiaires dans la Mésopotamie, la régence de Tunis, la Chine, le Japon.

En Europe, il existe des gisements riches en Islande. Nous passerons rapidement en revue les principaux gîtes européens avant de nous occuper des exploitations d'Italie et de Sicile qui fournissent presque tous les marchés de nos pays.

Dépôts de la haute Silésie. — Près de Swoscowise, de Lussina et de Wrzosowice, dans le district de Cracovie, au sommet supérieur de la contrée où se trouvent les salines de Wielicka, on exploite, depuis près de cinq cents ans, une couche de marne argileuse sulfurifère, de 80 mètres d'épaisseur. Cette couche forme une sorte de coin au milieu du sel gemme : elle se compose de filons alternés de marne pure, de marne sulfurifère et de gypse. Les couches se succèdent dans l'ordre suivant :

Marne grise	58m,00
1° couche de soufre repliée sur elle-même, 0,30 à	1m,00
Marne grise	4m,00
2° couche de soufre repliée sur elle-même 2,30 à	5m,00
Marne grise	4m,00
3° couche de soufre	0m,65
Marne grise	4m,00
4° couche de soufre	0m,65
Marne grise	3m,00
5° couche de soufre	0m,65
Couches dépourvues de soufre	?

Dans la première couche, le soufre se trouve en petits grains, les autres fournissent des rognons de 25 à 100 décimètres cubes, d'une grande pureté. Ces couches ont une étendue de 25 kilomètres carrés.

Des forages ont indiqué la présence de dépôts de soufre importants dans le gypse et le calcaire tertiaire près de Ratibor. A l'ouest de Pschower-Dollen se trouvent trois couches de soufre à 56,40 et 164 mètres de profondeur, ayant respectivement 0m,50, 1m,25 et 4m,20 de puissance, qui paraissent être en dépendance directe des

1. Iron, 1876, VII, p. 610.
2. *Chemical News*, 1876, XXX, n° 811, p. 262.

gisements de houille sous-jacents. Les forages exécutés près de Kokoschütz en ont fait trouver d'autres plus puissants à une profondeur de 35 à 54 mètres. L'épaisseur de la marne calcaire sulfurifère atteint 3,33 à 7 mètres. Les échantillons ramenés par les sondes contiennent une proportion considérable de grains de soufre pur.

Dépôts de Croatie. — En Croatie, on trouve à Radoboj, dans le district de Krapinas, des gangues sulfureuses, d'un brun foncé, composées d'une marne argileuse tendre et de cristaux de gypse, elles ont de $0^m,30$ à $0^m,50$ d'épaisseur. Le soufre s'y présente en rognons qui atteignent parfois plusieurs kilogrammes. Il est assez pur, et, d'après des analyses de Leithner, ne contient que 2 à 5 p. 100 de matières étrangères. On commence par enrichir le soufre par lévigation, de façon que la matière première contienne 30 à 70 pour 100 de soufre, puis on la raffine par distillation.

Dépôts d'Espagne. — En Espagne, il y a un certain nombre d'usines où l'on travaille le soufre brut. Il existe en effet des gisements importants au N. O. dans la province d'Aragon, où le soufre forme près de Teruel, sur l'Eva, des couches horizontales, alternant avec le calcaire. On retrouve les mêmes conditions au S. O., près de Lorca (Murcie). Près de Valence, dans la province d'Alicante, et à Arcos (Andalousie), le soufre est mélangé dans de la glaise bleuâtre qui contient des cristaux de quartz.

Dépôts de France. — En France, il existe deux gisements peu importants l'un près de Florac dans la Lozère, et l'autre aux Tapets près d'Apt (Vaucluse). Le soufre natif de ce dernier gisement est pulvérisé pour servir au traitement de la vigne.

Dépôts des Romagnes et de la Toscane. — Les dépôts de soufre de la Romagne sont reconnus sur un développement de 30 kilomètres. Il y a cinq exploitations dans la province de Forli, et trois dans celles d'Urbino et de Pesaro. Le métalloïde se trouve dans des couches de gypse, de calcaire et de marne exploitées par puits et galeries. Ces couches ont une hauteur variant de 1 à 9 mètres. Le soufre brut titre environ 15 pour 100. Il est raffiné à Rimini.

La Toscane possède égalcment des gisements de soufre, mais si pauvres qu'ils sont à peine exploités depuis que le développement des communications a facilité l'arrivée des soufres des Romagnes et de la Sicile. Dans les anciens États de l'Église il y a trois points d'extraction au Monte-Virgine près de Civitta-Vecchia. La carte, figure 1, indique les principaux gisements de l'Italie moyenne.

Dépôts de la Sicile. — C'est la Sicile qui contient les gisements les plus abondants. La carte, figure 2, indique les principales exploitations. Le soufre se trouve répandu dans cette île en abondance telle que, malgré l'emploi des procédés les plus défectueux d'exploitation, et malgré des conditions économiques très défavorables, la Sicile a presque le monopole de la vente du soufre dans toute la partie occidentale de l'Europe.

En Sicile la propriété est très morcelée, et, comme la possession du fonds entraîne celle du tréfonds, il est très difficile d'établir avec les petits possesseurs du sol des

arrangements permettant d'installer une grande exploitation : comme d'ailleurs les



Fig. 1.

gîtes de soufre affleurent sur de grandes étendues, et n'entraînent, avec le mode

d'extraction en usage, que de faibles avances, le nombre des mines est très consi-

Fig. 2.

dérable. Cet état de choses et le manque de toute instruction chez la plupart des

exploitants déterminent un gaspillage déplorable; c'est à peine si l'on utilise un quart du soufre contenu dans le minerai; le reste est perdu dans les éboulements ou brûlé. A cause du défaut d'entente entre les exploitants voisins et les propriétaires du sol, il est presque toujours impossible d'épuiser les eaux qui envahissent les mines, et on est obligé d'abandonner les travaux lorsque l'arrivée d'eau est trop grande.

Le propriétaire du sol loue sa mine pour une durée très courte, et perçoit une redevance exorbitante, qui s'élève de 20 à 50 p. 100 du produit brut pour les solfares en activité; le prix moyen de location est 25 p. 100. Par suite, le fermier n'a en vue que le plus grand profit à tirer pendant la courte durée de sa concession, il n'exploite que les parties les plus riches et abandonne le reste. Le contrat de location spécifie d'habitude que l'extraction se fera par piliers abandonnés et interdit de toucher aux piliers, voûtes et soles. Il s'oppose ainsi à l'emploi des méthodes rationnelles d'exploitation. Comme il n'existe aucun plan des mines, si l'on fait plusieurs étages, les piliers ne se correspondent pas, et par suite, il en résulte de fréquents éboulements. Le propriétaire se réserve, il est vrai, de faire surveiller les travaux par un chef mineur (*capo mastro*) à son service. Mais celui-ci, ancien ouvrier d'habitude, aussi ignorant que ceux qu'il dirige, borne généralement son rôle à vérifier les quantités extraites pour percevoir la redevance en nature, et laisse faire le fermier à sa guise. Aussi, lorsque celui-ci est arrêté dans ses travaux en profondeur par la venue des eaux ou toute autre cause, il affaiblit les piliers pour en extraire le plus possible de soufre, et provoquer un éboulement où, au bout de deux ou trois années, il pourra pénétrer de nouveau pour rechercher le minerai. Le propriétaire ne reçoit donc, en fin de bail, qu'une mine en très mauvaises conditions et presque complètement détruite.

Distribution et position géologique des gîtes de soufre en Sicile. — La Sicile est traversée de Messine à Marsala par une chaîne principale de montagnes, nommée monts Madonie, constituée presque partout par du calcaire secondaire. Une autre chaîne s'en détache sensiblement au milieu de son parcours, et vient aboutir au cap Passaro. Enfin l'Etna forme un massif isolé. Les terrains solfifères se trouvent tous au sud de la chaîne principale, sauf les exploitations du bassin de Lercara. Ils s'étendent de Trapani jusque vers Caltagirone sur une longueur de 160 kilomètres, et leur plus grande largeur de Licata à Nicosia est de 90 kilomètres.

De haut en bas, les terrains solfifères offrent la succession suivante :

1° Calcaires marneux blancs à foraminifères;

2° Gypses saccharoïdes cristallins ou feuilletés;

3° Calcaires marneux solfifères. Tufs et gypses;

4° Calcaires compactes, parfois siliceux;

5° Tripoli.

Il va sans dire que souvent une ou plusieurs couches manquent. D'ailleurs l'allure des couches est tellement tourmentée qu'il est très difficile de les suivre sur une grande longueur. Les coupes, figures 3, 4 et 5, indiquent la distribution des terrains aux environs de plusieurs gîtes de soufre. On y voit que les gîtes de soufre, formés de couches tantôt calcaires, tantôt marneuses, sont en stratification concordante avec le terrain encaissant. Leur continuité en direction est assez limitée.

Ils forment de petits bassins indépendants dont la largeur moyenne ne dépasse pas trois kilomètres et la longueur vingt kilomètres. Le minerai est disséminé en petites veines irrégulières, et en nids ou en petits lits parallèles à la stratification. Le soufre est généralement amorphe, toutefois on rencontre fréquemment de belles géodes de cristaux octaédriques. Il est d'habitude jaune brun, à aspect résineux, quelquefois jaune avec légère teinte verdâtre et un peu translucide. Enfin la variété *saponacée*

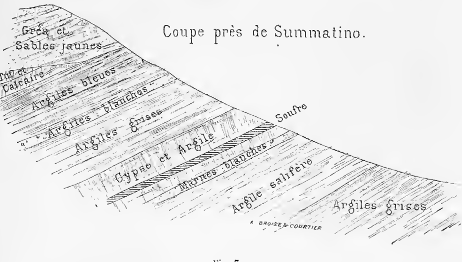


Fig. 3.

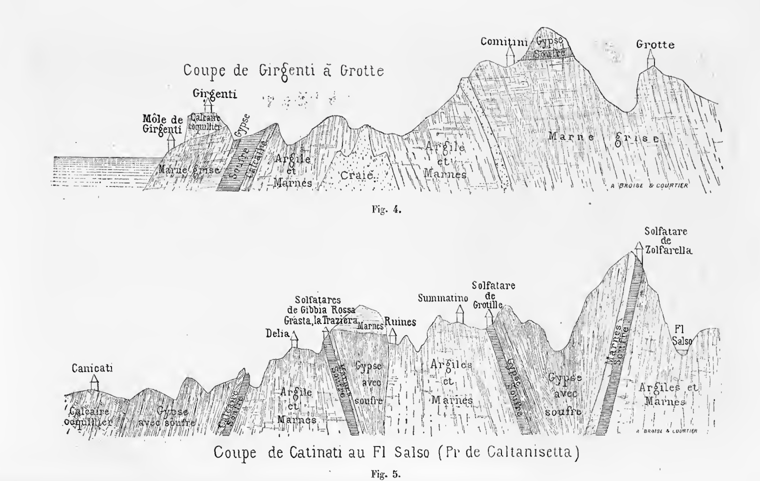
est opaque et d'aspect ocreux. On trouve, en fait de minéraux, avec le soufre, le gypse et la strontiane sulfatée, rarement la baryte sulfatée, enfin le carbonate de chaux.

Les dépôts de gypse sont en relation intime avec les gîtes de soufre, et semblent être dus aux mêmes causes. On les trouve au toit, au mur et dans la masse. Lorsque les marnes associées au soufre renferment du sulfate de chaux intimement mélangé, on leur donne le nom de ***balatino***.

L'épaisseur et le nombre des couches sont très variables. L'épaisseur moyenne des couches exploitées est de 1^{m},50 à 2 mètres. Elle atteint jusqu'à 30 mètres à Sommatino. Elles sont extrêmement tourmentées, et représentent le plus souvent des inclinaisons considérables (fig. 4 et 5).

Les affleurements contiennent rarement du soufre. Les mineurs sont guidés dans leurs recherches par la présence d'un calcaire rugueux au toucher, percé de petites cavernes, et exhalant sous les chocs une forte odeur de bitume ; ou, plus spécialement, par une roche friable, appelée ***briscale***, mélange de calcaire et de sulfate de chaux, qui est un des indices les plus sûrs de la présence du soufre, et par des mouches de soufre. La présence des sources d'hydrogène sulfuré (*acque mentine*) est également considérée comme un indice très favorable pour les recherches.

Les couches solfifères reposent ordinairement sur des marnes ou des argiles très bitumineuses, et le minerai lui-même est imprégné de bitume dans certains gîtes, à Racalmuto, par exemple. C'est là la source de dégagements parfois abondants



Coupe de Girgenti à Grotte
Comitini
Gypse
Soufre
Grotte
Girgenti
Môle de Girgenti
Calcaire coquillier
Gypse
Soufre
Calcaire
Argile et Marnes
Craie
Argile et Marnes
Marne grise
Marne grise
A. BROISE & COURTIER

Fig. 4.

Solfatare de Zolfarella
Solfatare de Grotille
Summatino
Solfatares de Gibbia Rossa Grasta, la Traziera
Marnes
Ruines
Delia
Canicati
Fl Salso
Calcaire coquillier
Gypse avec soufre
Calcaire Soufre
Argile et Marnes
Marnes Soufre
Gypse avec soufre
Argiles et Marnes
Gypse Soufre
Gypse avec soufre
Marnes Soufre
Argiles et Marnes
A. BROISE & COURTIER
Coupe de Catinati au Fl Salso (Pr de Caltanisetta)

Fig. 5.

d'hydrogène carboné, qui déterminent, par leur explosion, des accidents parfois très graves.

La teneur en soufre est variable. Dans les bons gisements, elle oscille entre 20 et 25 pour 100, ailleurs elle descend à 10 ou 12 pour 100.

Exploitation de mines en Sicile. — L'exploitation des mines se fait en Sicile d'une façon très rudimentaire. L'usage des puits verticaux, des galeries horizontales, des boisages y est pour ainsi dire inconnu. Quand les couches solfifères affleurent le sol et que leur inclinaison ne dépasse pas 45 degrés, on pratique une descenderie dans le gîte même. S'il n'en est pas ainsi, le mineur, guidé uniquement par l'existence du *briscale*, de mouches de soufre, ou de sources sulfureuses, pratique une galerie inclinée à gradins, nommée *buco* ou *scala*, qui rejoint le gîte par le toit ou par le mur à la plus faible distance possible. Il en est de même lorsque l'inclinaison de la couche reconnue dépasse 45 degrés, mais on pratique deux escaliers contigus à marches alternantes. C'est par ces galeries inclinées et taillées en escaliers que se fait le transport du minerai, ainsi que l'extraction des matières stériles, portés à dos par des enfants âgés de huit à seize ans, nommés *curazzi*, dont la charge varie de 20 à 40 kilogrammes, suivant leur force. Quand on rencontre des infiltrations, on les épuise, si elles sont faibles, avec des jarres de 15 à 20 litres qu'on se passe de main en main, avec des pompes grossières si l'arrivée d'eau est plus forte. Le plus souvent, lorsque l'invasion des eaux devient trop abondante, le travail est suspendu, on commence une autre galerie qui est arrêtée par les mêmes difficultés, jusqu'à ce que l'on trouve une couche en dessus du niveau des eaux. Toutefois, depuis quelques années, on a commencé à ménager des galeries d'écoulement, et sur quelques points on a installé des pompes puissantes, mues par des machines à vapeur.

Les galeries creusées dans le gypse ou le calcaire se sont pas soutenues. Dans les marnes, on est obligé de les consolider par des revêtements en pierre. On maçonne au plâtre, parce que la fabrication de la chaux comporte l'emploi d'une proportion considérable de combustible, et des connaissances dont manquent les exploitants siciliens. Le plâtre donne de suite des muraillements solides, mais qui, sous l'influence de l'eau, se désagrègent rapidement et exigent de fréquentes réparations. Ce mode de revêtement est absolument insuffisant dans les couches de marne, et, les murs s'écroulant, on est obligé d'abandonner le travail.

Une fois le gîte atteint, on pratique dans les couches, sans le moindre plan, une série d'excavations plus ou moins vastes suivant la solidité des parois, en ménageant le moins possible de piliers. Les chambres atteignent, dans les terrains résistants, une largeur de 8 à 15 mètres et une hauteur parfois double. Les piliers n'ont que 3 à 4 mètres d'épaisseur. Si l'étage est trop puissant pour être attaqué en une seule fois, on l'enlève par plusieurs étages superposés, mais dont les piliers se correspondent rarement, ce qui amène fréquemment des éboulements. Le toit des couches étant souvent formé par de l'argile qui se délite, on est obligé de laisser en haut une épaisseur d'au moins un mètre de minerai. On s'étend en largeur et en profondeur jusqu'à ce qu'on soit arrêté soit par un dérangement ou un rejet de la couche, soit par l'invasion des eaux.

Les éboulements sont malheureusement fréquents; l'asphyxie par défaut d'oxy-

gène ou par l'irruption de gaz sulfhydrique ou carbonique fait aussi souvent des victimes. Enfin la présence d'infiltrations bitumineuses qui, à un moment donné, dégagent de grandes masses d'hydrogène carboné peut déterminer des explosions dangereuses. Ces causes réunies forcent à abandonner les exploitations, jusqu'à ce qu'on puisse aborder de nouveau les mines éboulées et consolidées spontanément, tant qu'un nouvel accident ne vient pas de nouveau arrêter les travaux.

Les ouvriers mineurs (*picconieri*) abattent le plus souvent le minerai au pic. L'emploi de la poudre est généralement proscrit par les contrats de location, à cause des dangers d'incendie, et de l'ébranlement que produit dans les couches friables l'explosion des coups de mine.

Lorsqu'il éclate un incendie dans des travaux aussi mal conduits, on ne peut le combattre efficacement. On n'a d'autre ressource que de boucher les ouvertures des galeries, et d'attendre que le feu s'éteigne spontanément, ce qui n'arrive pas toujours, car les roches fissurées laissent souvent arriver assez d'air pour entretenir la combustion. A Sommatino, une partie de la montagne est en feu depuis plus de soixante ans. On profite parfois de l'incendie pour obtenir immédiatement du soufre marchand, en se mettant en communication avec le fond des galeries, et recueillant dans les moules ordinaires le soufre fondu qui coule à travers les muraillements.

Le minerai extrait est généralement mesuré dans des caisses, de dimensions variables, de façon à régler le salaire dû aux ouvriers mineurs. On fait donc des tas distincts par chaque chantier ou par brigade de *picconieri* associés. Le minerai entassé (*impostate*) attend l'époque fixée pour la fusion.

TRAITEMENT DU MINERAI DE SOUFRE EN SICILE.

On extrait, en Sicile, le soufre de son minerai par l'action de la chaleur.

Ce métalloïde jouissant de la propriété de fondre à une température peu élevée, il semble qu'il est facile de le séparer de sa gangue en chauffant le minerai au delà de son point de fusion, c'est-à-dire au delà de 112°. Mais il faut compter avec les difficultés spéciales que causent les singulières modifications physiques que présente le soufre fondu à des températures élevées. On sait, en effet, que ce corps devient pâteux, quand on le chauffe au delà de 160°, pour ne reprendre une semi-fluidité qu'aux environs de 400°, c'est-à-dire quand il est sur le point d'entrer en ébullition. Or, pour que la séparation par liquation du soufre et de sa gangue soit complète, il est nécessaire que le premier soit bien fluide, c'est-à-dire que la température du minerai soit maintenue entre des limites très restreintes (112 à 150°). Il n'est pas facile de réaliser cette condition, soit qu'on chauffe la masse en brûlant une partie du soufre qu'elle contient, par une opération qui présente une grande analogie avec la carbonisation du bois, soit qu'on emploie un combustible placé dans un foyer extérieur, ou qu'on chauffe le soufre par de l'air chaud désoxygéné. Les essais faits dans cette voie ont peu réussi, et d'ailleurs la cherté excessive du charbon en Sicile rend ce genre de travail trop onéreux.

La volatilité du soufre est aussi utilisée pour séparer par distillation le soufre de sa gangue, mais surtout dans les Romagnes.

M. Balard[1] avait proposé de chauffer le minerai dans une solution saline ne bouillant qu'à une température élevée, telle que les eaux-mères des salines. Cette idée vient d'être reprise, mais n'a pas encore reçu, croyons-nous, d'exécution.

Le procédé de dissolution par le sulfure de carbone, en usage dans la Haute-Silésie, a peu pris racine en Sicile, sans doute à cause des dangers que présente la manipulation et des précautions minutieuses qu'il faudrait imposer aux ouvriers naturellement indolents du pays.

Enfin, un procédé imaginé par M. Gill, puis par M. Thomas, paraît avoir résolu industriellement la question. Il est basé sur l'emploi de la vapeur d'eau chauffée à trois ou quatre atmosphères, comme agent de transmission de la chaleur. La température peut ainsi être réglée à quelques degrés près. Ce mode de traitement tend à se répandre. Quoi qu'il en soit, le système d'appareils où l'on brûle une partie du soufre pour fournir la chaleur nécessaire à la liquéfaction du reste, est encore le plus répandu.

LIQUÉFACTION DU SOUFRE, PRODUITE EN BRULANT UNE PARTIE DU SOUFRE CONTENU DANS LE MINERAI.

Emploi des calcarelli. — L'appareil le plus anciennement employé consistait, dans toute la Sicile, en meules analogues à celles que l'on construit pour la carbonisation du bois.

On formait une sole avec les résidus des opérations précédentes (*ginese*), très fins et fortement battus. Cette sole devenait ainsi imperméable au soufre. Cette sole avait une surface de 2 à 5 mètres carrés; elle était installée au fond d'une fosse de 10 à 20 centimètres, et convergeait par un plan incliné vers un point unique, de façon à amener le soufre fondu vers une ouverture unique qui portait le nom de *morte*.

On construisait au-dessus une meule avec des fragments de minerai, en ayant soin de disposer les plus gros morceaux dans les couches inférieures, et de réserver les plus petits pour le haut. La construction des *calcarelli* demandait deux jours de travail.

On mettait le feu par le sommet à la tombée de la nuit; le soufre commençait à couler le lendemain et l'opération était habituellement terminée le soir suivant. Pendant ce temps, la combustion était abandonnée à elle-même, sans la moindre surveillance.

Le soufre contenu dans les couches extérieures brûlait complètement et dégageait des torrents d'acide sulfureux, tandis que les parties centrales, se trouvant chauffées en dehors du contact de l'oxygène, laissaient échapper le soufre qu'elles contenaient. On arrivait ainsi à un rendement dérisoire, atteignant à peine 30 pour 100, et tombant souvent à 15 ou 20 pour 100. Suivant l'importance de la mine, on dressait à côté du puits d'extraction dix ou vingt *calcarelli*. On conçoit que ce procédé barbare couvrait au loin toute la région environnante d'un nuage d'acide sulfureux qui détruisait toute végétation. Aussi la loi interdisait-elle d'al-

1. Rapport sur l'Exposition de 1867.

lumer les *calcarelli* en dehors de la période annuelle comprise entre la moisson et les semailles.

Il serait difficile d'imaginer un procédé industriel plus imparfait; mais, d'une part, les déplorables conditions économiques du pays, l'indolence et l'ignorance des habitants; d'autre part, la richesse et l'abondance du minerai, ainsi que son prix minime, concouraient à maintenir ces traditions de travail désastreuses, mais paraissant économiques. Aussi l'usage des *calcarelli* persista jusqu'en 1850 dans les Romagnes et la Sicile.

Calcaroni. — On prétend qu'en 1842 le hasard mit les ouvriers siciliens à même d'introduire un important perfectionnement. Un incendie ayant été allumé par malveillance dans un approvisionnement considérable de minerai, les habitants accourus cherchèrent à sauvegarder leurs récoltes en étouffant le feu, et couvrant le brasier avec des *ginesse*, de la terre, etc. Le feu ne s'éteignit pas, mais on vit, au bout d'un mois, sortir de la base du tas du soufre de très bonne qualité, et en quantité double au moins de celle qu'eût produite la fusion au *calcarelle*. On comprit qu'il y avait grand intérêt à opérer sur de grandes masses, et à préserver le minerai, au moyen d'une couverture quelconque, du contact de l'air atmosphérique en excès.

Une commission nommée par le gouvernement napolitain étudia la question et réglementa l'extraction du soufre par fusion directe, par une instruction promulguée le 31 janvier 1851.

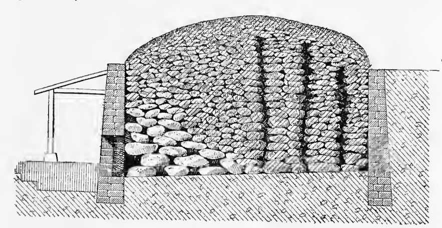


Fig. 6.

Pour construire ces grandes meules ou *calcaroni* (fig. 6), on établit une grande fosse circulaire ou elliptique en maçonnerie, dont le fond est incliné de 10 à 15 degrés et dont la profondeur moyenne est 1/4 à 1/8 du diamètre, qui varie entre 5 et même 20 mètres. La maçonnerie en moellons et plâtre est induite intérieurement d'une couche lisse de plâtre. Dans la partie antérieure du muraillement qui correspond à la région la plus profonde, on ménage une ouverture rectangulaire, dite la *morte*, qui a 1 mètre à $1^m,50$ de hauteur sur $0^m,25$ à $0^m,50$ de largeur, et que l'on bouche par une maçonnerie légère percée de petites ouvertures lutées

avec de l'argile. En avant de la *morte*, on aplanit et on tasse le sol pour conduire le soufre à une fosse, où on le moule, et on élève un appentis pour abriter les ouvriers (*arditori*) chargés de la conduite du calcarone.

La sole est formée, dans les installations soignées, par une assise de maçonnerie recouverte d'une couche de *ginese* très fin et fortement battu. Elle devient ainsi imperméable au soufre. Souvent on supprime la sole de maçonnerie.

On donne aux calcaroni des dimensions très variables, suivant le genre de travail adopté. On trouve en effet des calcaroni de 25, 50, 400 et même 1200 mètres cubes. Les petites dimensions sont principalement adoptées là où l'on peut fondre toute l'année, les plus grandes dans les régions où le voisinage de terrains cultivés oblige à ne travailler que l'hiver. On considère comme les plus favorables les calcaroni ayant une capacité totale de 200 à 300 mètres cubes.

Pour charger un calcarone, on commence par disposer en avant de la *morte* une muraille en pierres sèches formée de gros blocs calcaires, puis on étend sur la sole un lit de minerai en gros morceaux. Par dessus on étend le minerai, en y ménageant des interstices aussi réguliers que possible, et réservant les gros morceaux pour le centre et les petits fragments pour l'extérieur. On élève ainsi le tas jusqu'au niveau de la fosse, puis on le continue en lui donnant la forme d'un tronc de cône dont la base a pour section celle du calcarone, et dont les génératrices sont inclinées suivant le talus naturel des terres. Le volume du minerai ainsi chargé est donc égal au volume de la fosse (*il fosso*), augmenté du tronc de cône supérieur (*la colmatura*).

Pendant la construction, on ménage vers la circonférence, tous les 70 à 80 centimètres, des cheminées formées de gros blocs, et on remplit le reste de minerai menu. On recouvre le tout par une couche de $0^{m},06$ à $0^{m},25$ de *ginese*. Cette couverture est d'autant plus épaisse que l'humidité est plus grande et le vent plus fort. L'influence du vent est naturellement très grande sur ces appareils installés en plein air. Ainsi, lorsque souffle le *sirocco*, le côté exposé au vent risque fort de brûler sans rien produire.

Dans les Romagnes, les calcaroni sont protégés contre la pluie par une toiture. En Sicile cette précaution est généralement considérée comme inutile, à cause de la sécheresse du climat.

Les calcaroni doivent être au moins à 200 mètres des agglomérations d'habitations, et à 100 mètres des maisons isolées.

Allumage du calcarone et direction de l'opération. — On met le feu en faisant tomber par les cheminées du bois résineux allumé ou de la paille imprégnée de soufre. Au bout de huit à douze heures, le feu s'est suffisamment étendu dans les parties voisines ; on bouche alors avec soin les ouvertures, et l'on abandonne le calcarone à lui-même. Le feu se propage peu à peu de haut en bas. Au bout de sept à huit jours, on voit se produire de petits dégagements d'acide sulfureux et de vapeur à travers la chemise. Dès lors il faut suivre la marche de l'opération avec le plus grand soin, de façon à laisser pénétrer assez d'air à travers la couverture pour entretenir la combustion, et à ménager une issue suffisante à la vapeur d'eau et à l'acide sulfureux. C'est en variant l'épaisseur de la couverture que l'*arditore* règle la marche du feu. Lorsque ce feu est trop énergique, on augmente l'épaisseur; on la réduit dans le cas contraire, de façon à activer la combustion dans les points

où elle est en retard. On charge la couverture du côté d'où souffle le vent, on brise les agglomérations produites, soit par les pluies, soit par un excès de température intérieure ; on bouche les crevasses. Si l'opération se ralentit, on active la combustion en ouvrant quelques trous dans le *mort;* on est quelquefois obligé d'enlever une partie du dessus, et d'épingler la masse au moyen de ringards. Lorsqu'au contraire la combustion devient trop active, malgré les surépaisseurs ajoutées à la couverture, on est obligé d'injecter de l'eau dans la masse. Si l'on ne prend pas tous ces soins minutieux pour la construction et la surveillance du calcarone, il est rare que l'opération arrive à bien : un calcarone s'éteint, un autre brûle complètement, ou bien bouillonne et déborde.

Dans une fusion bien menée, la *morte* doit toujours rester relativement froide, et la chaleur doit se propager régulièrement de haut en bas et d'arrière en avant. De cette façon, le soufre, qui échappe à la combustion dans les régions supérieures, descend dans les couches inférieures où il se solidifie, et n'est plus exposé à brûler. A mesure que l'opération avance, le soufre descend ainsi de couche en couche, sans qu'on en perde une trop grande quantité. Si, au contraire, les couches inférieures sont trop chaudes, le soufre fondu brûle en partie, et celui qui échappe à la combustion devient noir et visqueux. Si la température est trop basse, le soufre se fige, bouche les interstices des pierres sèches qui garnissent le devant de la *morte;* alors le soufre fondu reflue à l'intérieur, et peut brûler.

On conçoit que la nature du minerai et la façon dont le chargement est fait doivent également exercer une grande influence sur la marche de l'opération.

Les minerais calcaires compactes et convenablement divisés sont les meilleurs ; viennent ensuite les calcaires poreux, qui ont l'inconvénient de retenir beaucoup de soufre; les plus désavantageux sont les blocs marneux, argileux et gypseux. Quand il y a beaucoup de menus, le rendement est moins bon et le produit moins pur. Malheureusement les parties riches de la roche sont les plus fragiles; pour ne pas perdre ces débris ayant une teneur élevée (*sterri-richi*), on les fond parfois à part, ou on les agglomère pour les utiliser dans le calcarone.

Le gypse qui contient 21 pour 100 d'eau de constitution gêne la marche du calcarone en absorbant une grande quantité de chaleur pour sa déshydratation. Dans les parties très chaudes, il peut donner du sulfure de calcium qui noircit le produit. L'argile ne joue pas un rôle aussi nuisible, parce qu'elle ne perd son eau qu'à une température très élevée, Les matières organiques ou bitumineuses altèrent également la qualité du soufre.

Enfin il y a grand intérêt à ne pas employer de minerai humide, car la chaleur nécessaire pour vaporiser l'eau avant que le soufre fonde est forcément empruntée à la combustion du soufre ; il faut donc en brûler davantage sans aucune compensation si le minerai est humide.

Il est difficile de se rendre compte de la température à l'intérieur du calcarone, sauf par l'aspect du soufre fondu. Lorsque l'opération marche bien, il sort de la *morte* du soufre clair et limpide (*zolfo olio*) ; mais, si la température dépasse 160°, le soufre est brun, grumeux et épais, aussi retient-il plus d'impuretés.

Quand le bas du calcarone est plein de soufre, ce que l'on constate en débouchant les ouvertures de la *morte*, on procède à la coulée, et on reçoit le produit dans des moules en bois (*gaviti*) ayant la forme d'un tronc de pyramide. Chaque pain ou

balata pèse de 50 à 60 kilogrammes. On reconnaît la fin de l'opération par l'arrivée du feu jusqu'à la *morte*, et par la coloration brune que prend le soufre réchauffé et souillé d'impuretés.

D'après M. Ledoux, un calcarone de 250 mètres cubes environ a demandé de 15 à 25 jours pour la fusion et de 14 à 17 pour la coulée.

Un calcarone de 825 mètres cubes, 26 jours pour la fusion et 9 jours pour la coulée;
— 855 — 31 — 17 —

D'après M. Parodi, la durée de l'opération serait en moyenne :

Pour un calcarone de 125 à 150 mètres cubes . . . . . . 50 à 55 jours
— 500 à 625. . . . . 50 à 60 —
— 1000 à 1225. . . . . 80 à 90 —

Par suite, en tenant compte du temps assez long exigé pour le refroidissement, la vidange et les réparations urgentes, et des retards occasionnés par les pluies :

Un calcarone de 1225 mètres cubes, coûtant 5000 fr., fera 1 fusion par an, et traitera 1225 mètres cubes.

Un calcarone de 500 à 625 mètres cubes, coûtant 1700 fr., fera 5 fusions par an et traitera 1500 à 1800 mètres cubes.

Un calcarone de 250 mètres cubes, coûtant 800 fr., fera 6 à 8 fusions par an, et traitera 1800 mètres cubes.

L'emploi du calcarone a permis de traiter des minerais pauvres, qui n'eussent donné qu'un résultat dérisoire avec les anciens *calcarelli*.

Toutefois le rendement en soufre est encore très faible.

Rendement des calcaroni. — Dans les exploitations soignées où l'on traite du minerai à 25 pour 100 de soufre, et où l'on apporte tous les soins nécessaires au chargement et à la conduite des calcaroni, la perte est de 30 à 35 pour 100 de soufre environ. Elle atteint souvent 40 pour 100 et, dans les opérations mal conduites, faites sur des minerais pauvres ou de mauvaise nature, elle atteint jusqu'à 70 pour 100.

Théoriquement le rendement du calcarone devrait être bien supérieur. En effet, la chaleur spécifique du soufre étant 0,203 jusqu'à 111°, point de fusion, et 0,234 au-dessus, sa chaleur latente de fusion étant 9,37, la chaleur spécifique d'une gangue calcaire ordinaire étant 0,210 environ, le calcul suivant indique la quantité de chaleur absorbée pour fondre une tonne de minerai titrant 25 pour 100 de soufre, 70 pour 100 de calcaire et 5 pour 100 d'eau, et porter le tout de 15° à 125° :

$$
\begin{aligned}
250\,(96 \times 0{,}203 + 9{,}37 + 14 \times 0{,}234) &= 5535 \text{ calories} \\
\times 700 \times 110 \times 0{,}210 &= 16170 \quad — \\
\times 50\,(640 - 15) &= 31250 \quad — \\
&\overline{\;52955\;}
\end{aligned}
$$

Or la combustion d'un kilogramme de soufre dans l'oxygène dégageant 2200 calories, et déterminant le dégagement d'un mélange de 2 kilogrammes d'acide sulfureux et de 5^{k},056 d'azote dont la chaleur spécifique moyenne est 0,244, si les gaz de la combustion s'échappaient à la température de 125°, c'est-à-dire si la chaleur était

parfaitement utilisée, la quantité de soufre à brûler pour déterminer la fusion du reste serait donnée par la solution :

$$x(2220 - 5{,}056 \times 0{,}224 \times 110) = 52955$$

d'où $x = 25{,}4$ kilogrammes.

La perte serait donc $\frac{25{,}4}{250} = \frac{1}{9}$ environ.

La différence entre cette perte théorique et la perte réelle provient de ce que les gaz de la combustion s'échappent à une température très élevée en entraînant du soufre volatilisé qui brûle au dehors sans effet utile, de ce que le soufre se liquéfie imparfaitement et reste en partie dans la gangue, de ce qu'une grande partie de la chaleur produite est perdue par conductibilité et par rayonnement, et enfin de ce que la température est, en beaucoup de points de la masse, supérieure à celle qui est strictement nécessaire pour la fusion.

On conçoit qu'avec des minerais pauvres le rendement devient tout à fait insignifiant. Aussi ne traite-t-on généralement pas les minerais qui contiennent moins de 12 à 15 pour 100 de soufre.

Si l'on évalue, avec M. Ledoux, aux trois cinquièmes la perte de minerai due aux vices d'exploitation des mines en Sicile, on voit que dans les solfares où la fusion ne fait perdre que 35 pour 100 du soufre contenu dans le minerai extrait, on ne produit que le quart du soufre que renferment les gîtes.

LIQUÉFACTION DU SOUFRE EN EMPLOYANT UN COMBUSTIBLE ÉTRANGER.

Chaudière de fusion. — Nous avons vu que les fragments de soufre naturel (*talamoni*) disséminés dans le minerai donnent de nombreux débris inutilisables dans les calcaroni. Souvent on les agglomère, mais on peut aussi en extraire le soufre par fusion directe. En les enrichissant par un lavage convenable, on arrive à leur donner une teneur de 80 pour 100. Ce n'est en réalité plus du minerai de soufre, mais du soufre impur, et on se borne à le fondre dans de grandes chaudières en fonte.

Ce procédé a été introduit en Sicile par la maison Taix-Aycard et Compagnie de Marseille, quand elle obtint en 1859 le monopole de l'exploitation du soufre.

Les chaudières munies d'un couvercle ont une capacité de 500 litres environ et peuvent recevoir une charge de 700 à 800 kilogrammes de talamone.

On chauffe la chaudière avec précaution sur un feu de bois, de façon à ne pas atteindre la température de 150°; la matière est assez riche en soufre pour fondre : on agite la masse et on pêche avec une cuiller en fer les matières étrangères. On introduit une nouvelle charge de soufre, et on continue jusqu'à ce que la chaudière soit remplie. On laisse alors le liquide se clarifier à une chaleur très modérée, les impuretés se déposent, puis on décante la couche supérieure, qui est du soufre pur. Quant aux matière étrangères (*scorzone*) enlevées pendant la fusion, et à celles qui restent au fond après le travail (*metale*), on les porte au calcarone.

L'opération dure environ dix heures.

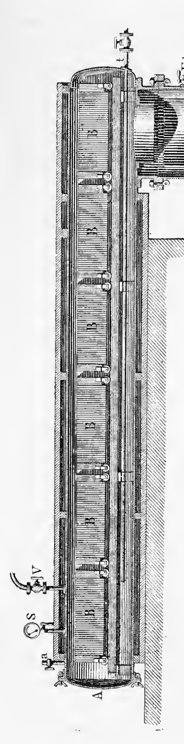


Fig. 7

FUSION A LA VAPEUR.

Le chauffage à la vapeur fournissant un moyen facile d'entretenir dans une capacité close une température constante et parfaitement déterminée, différents appareils ont été construits pour fondre à la vapeur le minerai de soufre.

La figure 7 représente un appareil horizontal du système proposé par M. Thomas. Il consiste en un grand cylindre, muni d'une enveloppe en bois, de 6 à 8 mètres de longueur sur 60 à 80 centimètres de diamètre, dans lequel on introduit, sur deux cours de rails, de petits wagonnets perforés contenant le minerai à traiter, cassé assez finement.

Un chariot porte une sorte de creuset D, contenant une poche D' destinée à recevoir le soufre fondu. Ce chariot est fixé à la chaudière de liquéfaction par l'intermédiaire de boulons articulés serrant un joint en caoutchouc.

Une fois les chariots B introduits, on ferme la chaudière avec un couvercle A boulonné, puis on commence à injecter de la vapeur par le tuyau *t* perforé. On ouvre au début le robinet *a* pour évacuer l'air, puis on règle l'arrivée de vapeur d'après les indications du manomètre. Afin que la chaleur puisse facilement pénétrer les morceaux, on travaille à une pression de 3,5

à 4 atmosphères, tandis qu'une pression de 2 atmosphères serait théoriquement suffisante. Pendant l'opération on laisse échapper l'eau de condensation par le robinet F, et on ouvre le petit robinet, afin de déterminer un petit courant de vapeur. L'opération est généralement terminée au bout de trois heures. Au bout de ce temps, on ouvre le robinet V, qui laisse échapper la vapeur dans un autre appareil semblable prêt à être mis en route, et on ferme la valve du tuyau *t*. Une fois l'appareil ramené à la pression atmosphérique, on enlève rapidement les chariots pour les remplacer par d'autres remplis de minerai frais, et on change le creuset. La chaudière est donc prête pour une nouvelle opération avant d'être notablement refroidie.

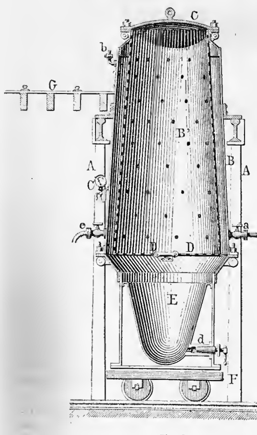


Fig. 8.

La figure 8 représente un type vertical, composé de deux parties, l'une fixe, l'autre mobile. La première, portée sur 4 colonnes en fonte A, est formée d'une chaudière cylindrique verticale B conique en tôle de fer, ayant pour diamètre moyen $1^m,20$ et $3^m,20$ de hauteur. Aux deux extrémités sont ajustées deux fortes collerettes de fonte. Sur la collerette supérieure on fixe, avec des boulons à rotule, par l'intermédiaire d'un joint en caoutchouc, un couvercle en fonte C suspendu à la chaîne d'un treuil volant.

A l'intérieur de la chaudière est un tube conique en tôle, dont le diamètre moyen est 1 mètre. Il est rivé en haut à la collerette supérieure de l'enveloppe, et fermé en bas par une grille DD en deux pièces mobiles autour d'une charnière qui occupe un diamètre de la base. Cette partie destinée à recevoir le minerai est percée de trous inclinés de façon à permettre l'entrée de la vapeur dans la masse.

La partie mobile est formée par un creuset en fonte B (*caldarina*) entouré d'une enveloppe en tôle avec fond plat en fonte. Pendant l'opération, le creuset est suspendu à la chaudière de fusion par des boulons à rotule. La fusion terminée, on lâche les boulons et le creuset vient reposer sur un chariot F mobile sur des rails.

Les wagons de minerai amenés sur la voie G sont vidés dans la chaudière ; on a

soin de réserver les plus gros morceaux pour garnir le bas du tube B'. A chaque opération on traite 5500 kilogrammes de minerai.

Le couvercle et le creuset étant en place, on fait arriver la vapeur par la valve *a*, et on laisse échapper l'air par le robinet *b*. Lorsque la pression accusée par le manomètre *c* atteint 3,75 atm., ce qui arrive au bout de 50 minutes à 1 heure environ, le soufre commence à couler. La fusion dure trois quarts d'heure, ce qui porte à 1 heure 45 environ le temps nécessaire à la liquéfaction du soufre et à sa réunion dans le creuset.

La fusion terminée, on laisse échapper la vapeur par la valve *e*, qui l'envoie réchauffer un autre appareil de la série, on ouvre le trou de coulée *d* pour faire couler le soufre dans une fosse d'où on le puise avec des cuillers pour remplir les moules ou *gavite*.

Quand la coulée est achevée, on ferme la vanne *e*, on laisse échapper la vapeur dans l'atmosphère par le robinet *b*, on déboulonne le couvercle et le creuset, et l'on remplace celui-ci par un wagonnet où l'on fait tomber le minerai épuisé en ouvrant les grilles mobiles. Quand la gangue est formée de calcaire compacte, la vidange est très facile, mais si elle consiste en argile ou en marne, et si le minerai est menu, l'eau provenant de la condensation de la vapeur empâte la masse, et peut même empêcher la séparation du soufre : en tout cas elle gêne beaucoup la vidange de la chaudière, si l'on ne donne pas une grande conicité au tube intérieur.

On compte environ une heure un quart pour vider l'appareil, le garnir de minerai frais, et remettre en place le creuset et le couvercle, de sorte que chaque appareil fait un peu plus de sept opérations par jour.

Dans les appareils montés à Lercara, le minerai est à gangue calcaire, il ne retient que 2 pour 100 de soufre; la teneur primitive est 20 pour 100. A la mine de la Croce (Lercara), on exploite aussi la variété dite saponaire, très riche, elle exige une heure de plus pour la fusion. M. Ledoux, qui a assisté à ces opérations à Lercara, rapporte que chaque appareil traite 24 tonnes par 24 heures, avec une consommation de 600 kilogrammes de houille. Les appareils n'étant pas munis d'enveloppes isolantes, on pourrait notablement diminuer la consommation de combustible en évitant les pertes de chaleur par rayonnement, pertes très considérables avec l'installation que nous venons de décrire. En effet, la roche tenant 22 pour 100 de soufre, 75 de gangue et 5 d'eau, on trouve, par un calcul en tout semblable à celui qui a été fait page 43, qu'il faut 60 540 calories pour porter une tonne de minerai de 15° à 145° et fondre le soufre. En admettant une vaporisation de 7 kilogrammes d'eau par kilogramme de charbon, on consomme par tonne de minerai 170 kilogrammes d'eau, apportant $170\,(606{,}5 + 0{,}305 \times 150) = 108\,210$ calories. Il y a donc 47 580 calories perdues par l'échauffement de l'appareil, le rayonnement et l'eau condensée : la moitié seulement du charbon est utilisée à la fusion. Dans les appareils perfectionnés de Latera (*Romagnes*), le prix de la fusion pour un minerai titrant 20 pour 100 de soufre et rendant 18,5 pour 100 serait 1f,85 par 100 kilogrammes de soufre.

COMPARAISON ENTRE LE PROCÉDÉ DU CALCARONE ET LE PROCÉDÉ DE LA VAPEUR.

Le prix de revient du soufre est à peu près le même pour le traitement au calcarone et pour le traitement à la vapeur, mais ce dernier permettant d'extraire plus complètement le soufre du minerai exploité, doit avoir l'avantage, puisqu'il fait rentrer plus d'argent, à production égale de la mine, production toujours limitée par l'étendue des travaux aménagés et par le nombre d'ouvriers disponibles.

Si l'on admet, avec M. Parodi, que le prix de revient du minerai à pied d'œuvre est en moyenne dans l'île 6f,52 pour les mines exploitées à une profondeur de 40 à 50 mètres de profondeur, ayant peu d'eau à épuiser, et produisant annuellement 4000 à 5000 mètres cubes de minerai, et si l'on compte 0f,53 pour les frais de fusion au calcarone, pour 100 kilogrammes de soufre produit, et 5f,32 par tonne de minerai traité à la vapeur (y compris les droits de brevet atteignant 0,85 par tonne de minerai), si, en outre, on fixe à 8f,20 le prix des 100 kilogrammes de soufre sur la mine, il est facile de comparer les bénéfices faits par une mine produisant des minerais à 26, 21,5 et 16,5 pour 100. Avec les calcaroni, on en retirera 17, 14 et 10 pour 100, avec les appareils à vapeur 24, 20,5 et 15 pour 100 : les bénéfices par tonne de minerai extrait s'établiront comme suit par 100 kilogrammes de soufre produit :

MINERAI A 26 p. 100.			MINERAI A 21,5 p. 100.			MINERAI A 16,5 p. 100.		
Au calcarone : 588 kil. minerai à 6,52 p. 100. . Fusion. .	3,83 0,48		714 kil. minerai à 6,52. . . . Fusion. .	4,65 0,53		1000 kil. minerai à 6,52. . Fusion. .	6,52 0,70	
Ensemble. .	4,31		Ensemble. .	5,18		Ensemble. .	7,22	
Bénéfice par tonne de minerai : 1,7×(8,20—4,31) =		6,61	Bénéfice par tonne de minerai ; 1,4 (8,2—5,18)=		4,23	Bénéfice par tonne de minerai : 1 (8,20—7,22) =		0,98
A la vapeur : 417 kil. minerai Fusion : (5,32 × 0,417)	2,72 2,22		500 kil. minerai Fusion : (5,32 × 0,5).	3,26 2,66		667 kil. minerai. à 6,52. . Fusion : (5,32 × 0,667)	4,34 3,54	
Ensemble. .	4,94		Ensemble. .	5,92		Ensemble. .	7,88	
Bénéfice par tonne de minerai : 2,4 (8,20—4,94).		7,82	Bénéfice par tonne de minerai : 2 (8,20—5,92).		4,56	Bénéfice par tonne de minerai : 1,5 (7,88—7,22) =		0,48
Différence en faveur des appareils à vapeur. .		+1,21			+0,53			—0,50

Ainsi avec les prix fixés ci-dessus, la fusion à la vapeur est avantageuse pour les minerais riches, elle donne des résultats peu supérieurs à ceux du calcaroni pour les minerais moyens, inférieurs pour les minerais pauvres, tant que les droits de brevet existeront. Comme les minerais moyens et pauvres sont les plus fréquents, les appareils à vapeur ne se répandront qu'autant que les frais d'achat et de brevets seront considérablement diminués. Une autre cause qui s'oppose à l'extension de la fusion à la vapeur consiste dans la redevance payée au propriétaire sur le produit brut; car l'avantage de ce procédé reposant sur l'augmentation du rendement, a surtout pour effet de grossir la part du propriétaire.

D'autre part la fusion à la vapeur permet de travailler en tout temps, puisqu'elle supprime les dégagements d'acide sulfureux si nuisibles aux récoltes; elle est indépendante des circonstances atmosphériques.

EXTRACTION DU SOUFRE PAR DISTILLATION.

Lorsque le soufre est accompagné de matières bitumineuses, comme dans les Romagnes, la fusion au calcarone ne donne qu'un produit noirâtre (*zolfo nero*) qui se trouve déprécié sur le marché bien qu'il ne contienne que deux ou trois pour cent de matières bitumineuses. On est obligé, dans ce cas, de recourir à une purification par distillation. On emploie également le procédé par distillation lorsque la teneur en soufre est trop faible pour que le traitement au calcarone soit productif. Toutefois il est douteux que les bénéfices de l'opération seront bien notables dans ce cas.

Les appareils employés à cette fabrication portent le nom de *doppioni*. Ils paraissent avoir été employés depuis une époque très reculée.

Jusqu'à ces dernières années, les *doppioni* étaient formés de grandes jarres *a* en terre, d'une capacité de 20 litres, que l'on emplissait de minerai trié et concassé soigneusement (fig. 9). Ces jarres étaient disposées côte à côte dans un fourneau de galène, de façon à être partout entourées par la flamme d'un feu de bois. Elles étaient fermées par une tuile réfractaire *b*, et communiquaient par une allonge *c* avec des récipients extérieurs de même forme *d* d'où le soufre, redevenu liquide, était versé dans des formes par le robinet *e*.

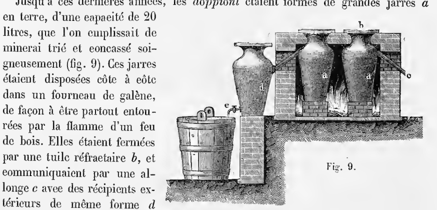


Fig. 9.

Presque partout aujourd'hui la fonte est venue remplacer les pots en terre. La figure 10 représente en coupe longitudinale le *doppioni* à six cornues considéré comme le plus économique et qui ne sert généralement qu'à épurer les soufres fabriqués au calcarone. Toutefois, comme le bassin romagnol ne contient que des minerais assez pauvres, on y traite parfois aussi directement la mine de soufre.

Le fourneau contient six cornues placées sur deux rangs, les unes à côté des autres, chauffées par un foyer commun dont la flamme traverse les ouvertures d'une

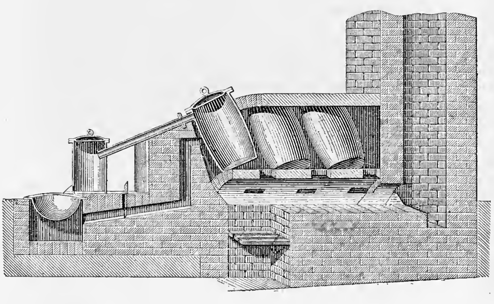


Fig. 10.

voûte. Ces cornues se chargent et se déchargent par un couvercle adapté sur la tête de l'appareil et hermétiquement fermé pendant l'opération. Les vapeurs de soufre se dégagent par un conduit en fonte et arrivent dans un récipient de même métal, sur lequel coule un filet d'eau qui refroidit le soufre jusqu'à 350° environ, et le métalloïde condensé coule dans un petit bassin ouvert au bas du réfrigérant, où il est maintenu liquide par la chaleur des gaz dérivés dans un petit carneau. Là on pêche le soufre avec une cuiller et on le coule dans des formes parallélipédiques ayant 0m,485 sur 0m,225 dans tous les sens : ces formes sont constituées par des cloisons établies sur une table de marbre poli.

Un four à six cornues produit 5000 kilogrammes de soufre en trois opérations par vingt-quatre heures. Les frais d'établissement s'élèvent à 7900 francs environ pour le four et ses accessoires. Les cornues font en moyenne 900 opérations.

On compte sur une perte de 9 pour 100 de soufre ; ce chiffre adopté par les ouvriers paraît un peu exagéré, il a trait à la distillation du soufre brut. Quand on traite dans le doppione le minerai brut, la perte est naturellement plus grande. Naturellement la présence de la gangue gêne beaucoup le départ du soufre en empêchant le passage de la chaleur. Mais c'est à l'intensité même de la chaleur qu'il faut attribuer la majeure partie des pertes. Si on analyse les gaz ou vapeurs qui s'échappent des cornues on y trouve d'abord de l'air, de la vapeur d'eau, puis des vapeurs de soufre, de l'acide carbonique, de l'acide sulfureux, de l'acide sulfhydrique et du sulfure de carbone.

Au début du chauffage, l'air et l'eau s'échappent d'abord ; mais, quand paraissent

les premières vapeurs de soufre, il reste encore de l'oxygène qui détermine la combustion d'une quantité équivalente de soufre. Le minerai contenant presque toujours des sels hydratés de protoxyde de fer, celui-ci se transforme sous l'action de la chaleur en sesquioxyde en dégageant de l'hydrogène qui produit de l'acide sulfhydrique.

Les carbonates de chaux se décomposent à leur tour, dégagent leur acide carbonique et se transforment en sulfite et sulfate de chaux.

Enfin les matières bitumineuses, qui, surtout en Romagne, accompagnent presque toujours le soufre, se décomposent au rouge et déterminent la production de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré.

La présence du gypse dans le minerai est un grand inconvénient; les ouvriers ont si bien reconnu la mauvaise influence de ce corps qu'ils disent que « le gypse mange le soufre ». A la température du rouge, le soufre réagit sur le sulfate de chaux, et il se produit du sulfure de calcium et de l'acide sulfureux : $2S + CaOSO^5 = 2SO^2 + CaS$. Chaque unité de gypse fait donc perdre 0,42 de soufre.

Toutes ces causes de pertes sont dues à la haute température à laquelle il faut

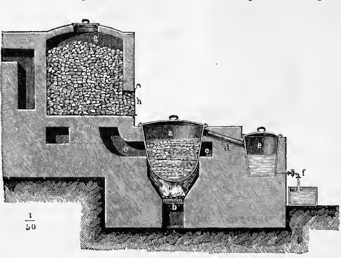


Fig. 11.

porter les cornues pour faire pénétrer la chaleur à travers la gangue, et cependant on n'arrive pas encore à bien distiller tout le soufre; il n'est pas rare de voir les gangues s'enflammer lorsqu'on les extrait. Aussi l'emploi des *doppioni* est-il réservé dans les grandes exploitations à la purification du soufre noir fourni par les minerais bitumineux fondus au calcarone et ne paraît-il guère économique pour le traitement direct des minerais trop pauvres pour être fondus par la méthode ordinaire.

On a employé, mais plus rarement, la disposition représentée figure 11, ayant pour but d'économiser la chaleur.

Le minerai est renfermé dans une chambre en maçonnerie *g* chauffée extérieurement par la chaleur perdue du foyer *b*. Il commence à s'y échauffer, puis tombe par la trémie *h* dans la cornue en fonte *a* munie d'un couvercle chauffée directe-

ment par le foyer et par les gaz circulant tout autour par le carneau *c*. Les vapeurs de soufre se rendent par le conduit *d* dans le réfrigérant *e* d'où on fait couler le soufre fondu dans des moules ou des caisses.

M. Toussaint a proposé de distiller le soufre dans des cornues à gaz, en terre réfractaire, aboutissant à une chambre de condensation. Nous ne connaissons pas les résultats de cet essai.

Traitement du soufre à Swoszowice. — Dans les mines de Swoszowice, où le combustible est à bon marché, au lieu d'employer le procédé des meules, on traitait d'abord le minerai de soufre dans des fours spéciaux représentés figure 12. La pierre était disposée dans des batteries de tuyaux de fonte *a a*, disposés au nombre de 27 sur trois rangées. Chacun d'eux avait 1 mètre de long et 0m,50 de large. Un des bouts était muni d'un couvercle plein, l'autre d'un obturateur portant trois tuyaux pour la sortie du soufre. Un seul servait à la fois, mais cette disposition permettait de retourner les cornues pour les ménager. Tous les tuyaux d'une même série communiquaient avec un collecteur commun *b* qui dirigeait le soufre vers la chambre de condensation. Les gaz du foyer *f*, après avoir chauffé les cornues, s'échappaient par trois cheminées *e*. On pouvait charger en vingt-quatre heures quatre fois les cylindres du bas, trois fois ceux du second étage et deux fois ceux du troisième. On retirait 700 ou 800 kilogr. de soufre avec une dépense de 800 à 900 kilogr. de houille. Les marnes sulfureuses de ce district contiennent en moyenne 14,5 pour 100 de soufre, on n'en retirait que 10 pour 100 environ. Ce procédé coûteux est abandonné et remplacé aujourd'hui par le traitement à la vapeur, appliqué aux gros morceaux. Le soufre ainsi obtenu est purifié par distillation.

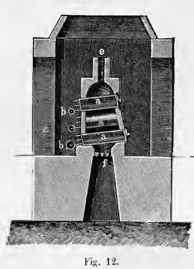


Fig. 12.

Quant aux menus, plus riches en soufre, on les soumet au traitement qui reste à décrire.

SÉPARATION DU SOUFRE AU MOYEN DU SULFURE DE CARBONE.

Pour éviter les inconvénients que présentent les menus dans les calcaroni et les chaudières à vapeur et parer aux pertes considérables qui résultent de ce traitement, on peut substituer à l'emploi de la chaleur l'usage d'un dissolvant du soufre. Le sulfure de carbone se trouve dès lors tout indiqué. On le prépare sur place en introduisant du soufre dans un cylindre en fonte porté au rouge sombre et rempli de coke ou de braise. L'opération consiste en un véritable lavage du minerai. L'appareil employé dans ce but à Bagnoli rappelle en tous points celui qui a été imaginé par M Moussu et qui est représenté figure 13.

Le sulfure de carbone destiné au traitement est contenu dans un réservoir A communiquant avec le réfrigérant à surface C.

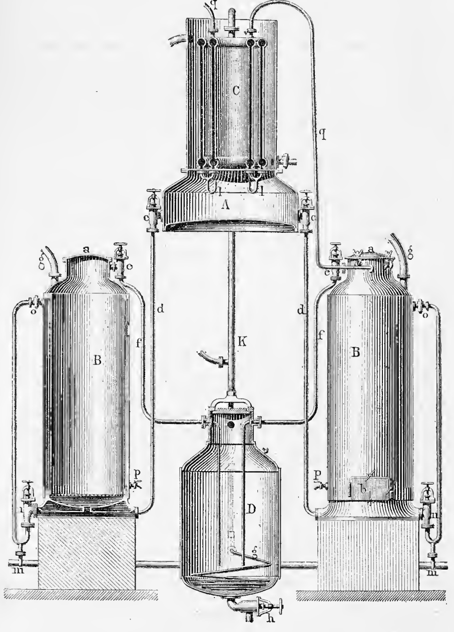


Fig. 13.

Ce réservoir porte autant de robinets *c* qu'il y a de filtres B.

Les filtres sont en tôle de fer, cylindriques, à doubles parois. Ils ont 2 mètres de hauteur. Ils portent en bas une grille fixe sur laquelle on entasse le minerai que l'on charge en haut par une porte *a* serrée avec des boulons à rotule, et qu'on extrait, après traitement, par la porte *b* à fermeture hermétique.

Une fois un filtre chargé et clos, on ouvre les valves *c*, puis on fait arriver, par le bas, le sulfure de carbone par les tubes *d*. Au besoin, on facilite la pénétration en raréfiant l'air dans les filtres. Pour cela on les met en communication avec une pompe aspirante au moyen du tuyau *g*. Dans la figure ci-jointe, l'opération se termine dans chaque cylindre individuellement, il vaut mieux disposer les filtres en batterie de façon à faire un épuisement méthodique. Le sulfure de carbone pur sortant du réservoir passe d'abord sur le minerai presque épuisé, en entrant par le bas du premier filtre, sort par le haut, pénètre dans le bas du deuxième filtre contenant des morceaux plus riches, et ainsi de suite : de la sorte, il sort du dernier filtre à peu près saturé, c'est-à-dire contenant 25 à 30 pour 100 de soufre. Du dernier filtre, il se rend par le tube plongeant *f* dans la chaudière D, où la dissolution chauffée par un serpentin à vapeur *g* abandonne le soufre dissous que l'on fait écouler de temps en temps par le robinet *h*, tandis que le sulfure de carbone en vapeurs s'échappe par le tube *k* et se rend au réfrigérant à surface C, se condense et s'écoule par les tubes courbes *l*, faisant joint hydraulique, dans le réservoir.

Lorsque le contenu d'un filtre est épuisé, on fait remonter par pression d'air le sulfure de carbone dans le réservoir, puis fermant les robinets *c* et *e*, on injecte de la vapeur empruntée à la conduite générale *m m* à la fois par le robinet *o* dans la double enveloppe, et par la valve *n* dans l'intérieur même du filtre. La vapeur condensée dans l'enveloppe est éliminée par le purgeur *p*. La vapeur d'eau chargée de sulfure de carbone est dirigée par le tube *q* dans le condenseur.

A cause de l'inflammabilité des vapeurs de sulfure de carbone, il faut que les générateurs à vapeur et les autres foyers soient éloignés d'au moins 30 mètres. D'après M. Stanislaus Mrowec l'usine de Swoszowice possède deux appareils producteurs de sulfure de carbone fournissant l'un 12 000 kilogr., l'autre 7000 kilogr. de sulfure de carbone par mois, dont plus de 80 pour 100 sont exportés et 4 pour 100 perdus dans la purification.

Les appareils d'essai pour l'extraction du soufre permettent de traiter 3250 kil. à la fois de marnes sulfureuses, réduites en petits fragments : l'extraction est presque complète, car il reste seulement 0,5 pour 100 de soufre dans les résidus : la perte en sulfure de carbone n'atteint que 0,8 et on espère la réduire à 0,5 pour 100 par l'emploi d'appareils plus grands.

Les ouvriers ne seraient, paraît-il, pas incommodés par les émanations du dissolvant.

Classification des soufres bruts en Sicile. — On distingue d'habitude dans le commerce sept qualités de soufre de Sicile selon l'aspect extérieur des pains, et non d'après des essais :

1re qualité. Soufre presque chimiquement pur.

2e qualité. *Vantaggiata.* Premier choix parmi les meilleurs soufres de 1re qualité.

— *Buona.* Contient de 4 à 5 pour 100 de matières terreuses, mais est encore d'un beau jaune.

2[e] qualité. *Corrente*. Jaune sale, contient plus d'impuretés et est moins homogène que la précédente.

3[e] qualité. *Vantaggiata*. Jaune brun, teintée par des matières bitumineuses.

— *Buona*. Brun clair, plus foncée, mais assez homogène.

— *Corrente*. Brun à structure grossière et peu homogène.

Statistique des exportations du soufre de Sicile. — Les principaux ports de Sicile servant à l'exportation des soufres siciliens sont ceux de Catane, de Licata, de Port Empédocle (môle de Girgenti), de Palerme et de Terra Nova.

D'après MM. Boude de Marseille, les soufres exportés de Sicile en Angleterre, en France et en Amérique, de 1872 à 1879, auraient atteint les quantités suivantes :

ANNÉES.	ANGLETERRE.	FRANCE.	AMÉRIQUE.
1872	48.600.821 kil.	46.170.325 kil.	19.831.425 kil.
1873	41.291.677	46.050.001	20.399.771
1874	49.167.378	36.083.185	24.422.045
1875	50.195.925	40.464.826	26.139.164
1876	51.817.394	38.439.850	42.589.202
1877	46.849.999	40.363.350	32.656.429
1878	42.961.605	45.996.537	52.493.765
1879	39.986.140	63.236.700	61.035.805
	370.870.909 kil.		

La production de la Sicile atteint annuellement environ 300 000 tonnes de soufre.

EXTRACTION DU SOUFRE DES MASSES D'ÉPURATION DU GAZ.

La houille employée pour la fabrication du gaz étant toujours pyriteuse, il y a de l'hydrogène sulfuré dans les produits de la distillation. Pour arrêter ce corps, on fait traverser au gaz d'éclairage des caisses contenant un mélange de sciure de bois et de sesquioxyde de fer hydraté; l'hydrogène sulfuré se décompose suivant la relation suivante :

$$Fe^2O^3, 3HO + 3HS = 2FeS + S + 6HO$$

Pour régénérer la masse épurante, on l'expose à l'air, l'hydrate de sesquioxyde se reconstitue et il se sépare du soufre :

$$2FeS + O^3 + 3HO = Fe^2O^3, 3HO + 2S$$

Au bout d'un certain nombre d'opérations, la masse est assez chargée de soufre pour devenir impropre à l'épuration du gaz, mais constitue un véritable minerai de soufre, contenant jusqu'à 65 pour 100 de ce corps, d'après M. Davis. On peut l'employer soit pour l'extraction du soufre, soit pour la fabrication de l'acide sulfurique.

On avait d'abord proposé, pour extraire le soufre, de traiter la masse d'épuration

par le sulfure de carbone, mais la matière obtenue était souillée d'une trop grande quantité de produits goudronneux. M. Gerlach a breveté un procédé fondé sur la distillation du soufre dans la vapeur surchauffée. Il obtient ainsi un produit pur d'un beau jaune clair. Il commence par lessiver la masse et obtenir ainsi un dépôt contenant 70 pour 100 de soufre. C'est ce dépôt qu'il soumet à l'action de la vapeur surchauffée sous la pression ordinaire. On l'introduit dans une cornue en fonte (fig. 14), munie sur le devant d'un obturateur semblable à celui des cornues

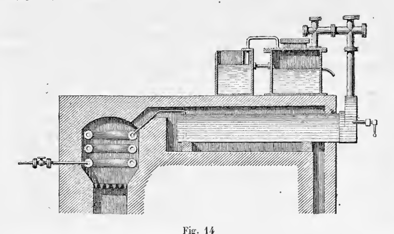


Fig. 14

à gaz. La masse à désulfurer y est déposée en couche mince sur des plaques de tôle perforées occupant toute la longueur. Dans une grande installation, plusieurs cornues seraient installées dans un fourneau muni d'un foyer commun, qui chauffe à la fois les cornues et le surchauffeur. Lorsque les cornues sont portées à la température de fusion du soufre et un peu au-dessus, on lance la vapeur d'eau dans le surchauffeur et de là dans la cornue par un tuyau de fer protégé par une enveloppe en fonte. Aussitôt la vaporisation du soufre commence. Le mélange de vapeur d'eau et de vapeur de soufre arrive par un tuyau en fonte dans un premier vase où il se condense au contact d'un filet d'eau. Quand il y a une quantité suffisante de soufre condensé, on l'extrait par une ouverture pratiquée dans le couvercle. Les produits non condensés s'échappent ensuite par un tube plongeant dans une deuxième caisse à eau, munie d'une cloison pour empêcher les projections; un trou dans le couvercle laisse échapper la vapeur non condensée, tandis que l'eau s'écoule par un tube de trop plein dans la première caisse.

EXTRACTION DU SOUFRE DES PYRITES.

Dans les pays éloignés des centres de production du soufre, on obtient cette matière en soumettant à la chaleur des combinaisons sulfurées capables de se décomposer en dégageant une partie de leur soufre. On emploie surtout pour cet usage le bisulfure de fer FeS^2 qui, suivant la température à laquelle il est soumis, laisse comme résidu un composé ayant pour formule Fe^7S^8 ou le monosulfure FeS.

Dans le grillage des galènes ou des pyrites cuivreuses, une partie du soufre échappe au contact de l'air et se sublime dans les parties plus froides du tas, ou sur la sole du four de grillage, et on peut le retirer comme sous-produit.

Soufre de grillage dans le Harz. — Le soufre impur recueilli après le grillage dans les usines du Harz est maintenu liquide pendant quelques heures, à une température assez basse pour que la surface se solidifie. Il se forme ainsi une croûte de soufre presque pur que l'on enlève, tandis que les impuretés se déposent. Au bout de deux ou trois heures, on peut même décanter le soufre devenu clair. Quant au restant, on le refond par quantités de 200 à 250 kilogrammes et on le filtre à travers des toiles. Il reste dans celles-ci du soufre impur contenant notamment de l'arsenic, que l'on vend sous le nom de soufre gris.

Soufre des pyrites en Suède. — La direction des mines de Fahlun, en Suède, a exposé en 1878 du soufre sublimé de pyrites. Pour cette fabrication, les pyrites sont grillées dans un four continu, analogue aux fours coulants employés pour la cuisson de la chaux. Une portion de la pyrite dégage en brûlant la chaleur nécessaire pour la fusion du reste. Le rendement serait, paraît-il, de moitié. Le gueulard du four est coiffé d'une vaste cheminée en bois où se condense le soufre sublimé.

Soufre des pyrites en Bohême et en Silésie. — Dans certaines fabriques de vitriol de la maison Stark, en Bohême, on distille la pyrite jaune avant de l'employer à la fabrication du sulfate de fer. Le succès de ce mode de traitement dépend essentiellement de la température à laquelle le minerai est soumis ; les pyrites étant assez facilement fusibles, il faut éviter d'élever trop rapidement la température au début de l'opération, pour éviter un commencement de fusion. A mesure que l'opération avance, le résidu devient de moins en moins fusible, et l'on peut pousser la température autant que le permettent les appareils de distillation. Le résidu a une composition intermédiaire entre celles qui correspondent aux formules FeS et Fe^7S^8. On le laisse tomber en efflorescence, il se transforme assez rapidement en sulfate de fer qu'on recueille par le lavage.

On emploie, pour la distillation, un four représenté fig. 15. Il reçoit trois étages de sept cornues. Ces cornues ont 1 mètre de long. Elles sont à sections rectangulaires et vont en se rétrécissant depuis l'orifice antérieur de chargement où elles ont 0,m15 de large sur 0m,12 de haut, jusqu'à l'autre extrémité où elles n'ont plus que 0m,04. Elles sont vernies intérieurement avec du sel. Chaque cornue est munie d'un tuyau à dégagement en fer qui aboutit à la partie supérieure d'un condenseur commun en tôle rempli d'eau. Chacune d'elles reçoit 5 kilogr. de pyrite à la fois par l'orifice antérieur, que l'on ferme ensuite avec une plaque de tôle lutée. On charge les deux rangées inférieures toutes les six heures, l'autre toutes les huit heures seulement. On traite donc environ 400 kilogr. de pyrites par jour et on retire 60 à 65 kilog. de soufre brut, donnant au raffinage 90 pour 100 de soufre pur. Les pyrites fournissent ainsi de 13 à 14 pour 100 de soufre pur.

D'après Payen, dans un four à 24 cylindres, les frais de fabrication se comptent comme il suit dans les localités où le lignite est à bon marché :

Pyrites, 1800 kilgo. (en trois opérations)	2
Lignite (équivalent de 1000 kilog. de houille)	10
Main d'œuvre	6
Intérêt, entretien, frais généraux	8
Produit de 252 kilog. de soufre	26

Prix de 100 kilog., 10 fr. 50.

En Silésie, on emploie un procédé analogue, seulement les vapeurs sont reçues dans des récipients en terre ; dans les premiers elles fournissent du soufre liquide, dans les derniers du soufre en fleur. Le rendement s'élève à 15 pour 100.

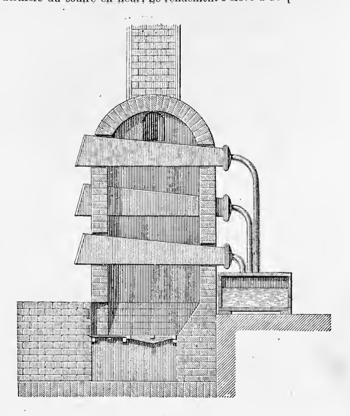


Fig. 15.

En 1865, M. Perret a breveté la distillation des pyrites combinée avec leur combustion en vue de la fabrication de l'acide sulfurique. La pyrite en poudre était chauffée dans des cornues en terre réfractaire disposées à la partie supérieure d'un four à fin. La chaleur du four était utilisée à la distillation du soufre des pyrites; ensuite on brûlait le résidu de la distillation, en faisant tomber la charge sur l'étage du four situé en dessous, par une ouverture pourvue d'un couvercle mobile pratiquée dans le fond de la cornue. De même que tous les appareils industriels où l'on se propose deux buts à la fois, ce four n'a pas eu de succès.

RÉGÉNÉRATION DU SOUFRE DES MARCS DE SOUDE.

L'extraction directe du soufre des pyrites ne produit sur le marché qu'une quantité de soufre très limitée. Il nous resterait, pour terminer cette question, à traiter la régénération du soufre contenu dans les marcs de soude. On retrouve là presque tout le soufre de l'acide sulfurique employé à l'état de sulfate de soude, par la production de la soude par la méthode Leblanc. L'extraction du soufre de ces résidus constitue donc un procédé indirect de traitement des pyrites, en vue de la production du principal métalloïde qu'elles contiennent. Plusieurs procédés sont employés pour atteindre ce but. Le lecteur trouvera leur description à propos de la fabrication de la soude.

RAFFINAGE DU SOUFRE.

Tous les procédés fondés sur la liquéfaction simple du soufre donnent un produit qui peut certainement être directement employé dans beaucoup de cas, par exemple pour la production de l'acide sulfureux destiné à la fabrication de l'acide sulfurique, ou au blanchiment des laines, ou à la clarification du vesou, parce que les impuretés, qui consistent essentiellement en matières terreuses incombustibles et non volatiles, n'exercent aucune influence sur la qualité des produits fabriqués. Mais, dans certains cas, il devient nécessaire de débarrasser le soufre de ces matières, par exemple quand il est destiné à la fabrication de la poudre, des allumettes chimiques, des produits pharmaceutiques, etc. On y arrive par la distillation.

Enfin, pour certains usages, on emploie le soufre en poudre, par exemple pour la destruction des insectes parasites, la vulcanisation du caoutchouc, etc. Les usines qui raffinent le soufre sont donc pourvues d'un matériel de trituration et de blutage, afin de pulvériser soit le soufre brut, soit le soufre raffiné. Mais l'expérience a montré que, pour la destruction des parasites, le soufre en fleur, obtenu directement par sublimation, a une supériorité incontestable sur le soufre trituré, à cause, sans doute, de sa faible densité, de la plus grande adhérence de ses grappes au tissu des feuilles et de la présence d'une petite quantité d'acide sulfureux qu'il contient toujours. C'est encore sous cette forme de *fleur* que le soufre est employé en thérapeutique.

On doit donc se proposer deux buts dans le raffinage du soufre : débarrasser le soufre brut de ses impuretés par la distillation et l'amener à l'une des formes que réclame le commerce (soufre en canons, soufre en fleur).

Le raffinage du soufre s'exécute principalement en Italie, en France et en Belgique. Marseille, admirablement placée entre l'Italie et les départements vinicoles du Midi et de l'Ouest, était désignée, par sa position topographique, à recevoir plus de soufre qu'aucun port français. Pendant les vingt dernières années, il y est entré 400 000 tonnes de soufre de Sicile, dont la majeure partie a été traitée dans ses dix-huit grandes raffineries. L'industrie du soufre date de plus d'un siècle dans cette ville, mais était surtout limitée autrefois à la fabrication du soufre en canons.

Les ravages causés dans nos vignobles par l'oïdium lui ont donné une grande extension. Ainsi, une seule raffinerie, appartenant à MM. Boude, est montée pour fournir par jour 25 tonnes de soufre en fleur, 10 tonnes de soufre en canons, et triturer 20 tonnes. Le mode d'installation des grandes raffineries marseillaises a été reproduit presque partout. On distille le soufre pour le débarrasser de matières terreuses, et les vapeurs sont amenées par la condensation directement à l'état solide et pulvérulent, quand on veut obtenir le soufre en fleur; à l'état liquide, quand on veut mouler le soufre. Les mêmes installations peuvent être utilisées dans les deux cas. On y distingue deux parties essentielles : une chaudière en fonte, où le soufre est volatilisé, précédée généralement d'un réchauffeur où le soufre brut est fondu par la chaleur perdue, et une chambre en maçonnerie assez grande pour recevoir et condenser les vapeurs.

Appareil de Michel. — Le premier grand appareil employé pour le raffinage du soufre a été imaginé par Michel, vers 1805. Il a servi de point de départ à tous les perfectionnements. Il consistait en une chaudière de fonte très épaisse, contenant 5 à 600 kilog. de soufre brut, communiquant avec une chambre de 100 mètres cubes par un carneau en maçonnerie, qu'on remplaça plus tard par une hausse et des tuyaux métalliques. On produisait en moyenne 22 kilogr. de soufre fondu, ou $5^k,750$ de soufre en fleur par mètre cube de chambre et par 24 heures. Les inconvénients de cette installation consistaient dans la difficulté du nettoyage de la chaudière, où s'accumulaient les résidus terreux, et dans l'impossibilité d'intercepter la communication entre la chaudière et la chambre ; par suite, le nettoyage ou le remplissage de la cornue ne pouvaient se faire sans que l'air pénétrât pour brûler une partie du soufre. Il résultait de ce chef une perte de 10 à 12 pour 100 de soufre, dont la combustion devenait une cause d'incommodité sérieuse pour les ouvriers. Cette rentrée d'air pouvait même provoquer des explosions.

Ce fut donc un sérieux progrès, quand Feissat et Parry-Signoret évitèrent d'ouvrir la chaudière pour chaque chargement, en lui annexant un réchauffeur où le soufre était préalablement fondu pour alimenter la cornue de distillation, et interposèrent sur la hausse de celle-ci un registre permettant d'interrompre sa communication avec la chambre; mais on conservait encore la forme mal commode des anciennes chaudières Michel.

Appareil de Lamy. — En 1844, Lamy obtint un prix de l'Académie des sciences pour une nouvelle disposition des appareils de raffinage évitant une partie de ces inconvénients. (fig. 16).

La distillation se fait dans deux cylindres de fonte parallèles *a* de $1^m,50$ de longueur sur $0^m,50$ de diamètre fermés à l'avant par un obturateur mobile *c;* à l'arrière, ils communiquent par un deuxième tuyau de fonte *b*, courbé en col de cygne, ayant le même diamètre et 1 mètre de longueur. L'ensemble des deux tuyaux constitue une cornue à large col.

La partie horizontale de chaque cornue est chauffée par un foyer *d* où l'on brûle de la houille. Après avoir enveloppé la cornue, la flamme et les gaz chauds viennent se réunir en *e e* sous le réchauffeur commun *f* qu'ils entourent et se rendent à la cheminée *g*.

La chambre voûtée en maçonnerie, cimentée à joints fins, a une capacité de 80 à 100 mètres cubes : elle est à section rectangulaire : ses dimensions sont d'habitude 7 à 7^{m},50 de longueur sur 5 mètres de largeur et 2^{m},50 de hauteur. L'extrémité des cornues affleure la paroi interne : devant chacune d'elles, on peut faire descendre un registre *l* suspendu à une tige articulée, de façon à établir ou interrompre à volonté la communication entre la cornue et la chambre. Au sommet de la voûte est une soupape de sûreté équilibrée *n*, qui permet à l'air dilaté brusquement de s'échapper sans compromettre la construction. A l'une des extrémités est une baie *m* ménagée pour l'entrée d'un ouvrier ; le seuil est en maçonnerie solide ; on la ferme par une porte de tôle plombée et une maçonnerie provisoire. A la partie

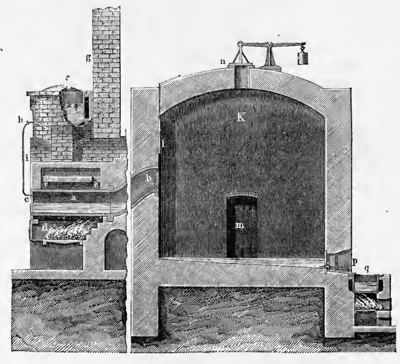


Fig. 16.

inférieure de l'une des parois est une petite embrasure *p*, close d'une porte de fonte percée d'un trou rond d'un centimètre, que l'on ferme à l'aide d'une tige conique *o* commandée par une vis qui passe dans un écrou porté par une traverse scellée dans le mur ; en manœuvrant cette vis, on peut régler l'ouverture de l'orifice.

Une plaque ou bavette en fonte reçoit le soufre fondu et le conduit dans une petite chaudière *q*, où il est maintenu en fusion par un foyer spécial et d'où on le puise pour le mouler.

Le réchauffeur *f* est muni d'un couvercle en tôle qu'on soulève pour le charger de soufre brut. Il a d'habitude 1 mètre de hauteur et 1 mètre de diamètre. Le

soufre commence à s'y épurer et alimente les cornues par les tuyaux *hic*. Pour éviter que les résidus accumulés au fond du réchauffeur n'obstruent ce tuyau, on le fait déboucher un peu au-dessus du fond. On retire facilement ces résidus; mais ils restent imprégnés de soufre qui est perdu.

Les cylindres sont chargés alternativement de 300 kilogrammes de soufre, et chaque opération dure huit heures, quand on fabrique du soufre fondu. On distille donc en vingt-quatre heures 1800 kilogrammes de soufre. Pour la fabrication du soufre en fleur on ne distille que deux fois en vingt-quatre heures, en ne chargeant les cornues que de 150 kilogrammes.

Pour mettre l'appareil en route, on commence par charger les cornues avec 300 kilogrammes de soufre brut, le moins impur possible; on ferme et on lute les obturateurs avec de l'argile, puis on allume le feu sous l'un des cylindres; on met l'autre en feu lorsque la distillation est à moitié faite dans le premier, le réchauffeur est chargé de 750 à 800 kilogrammes de soufre qui fond et s'épure. Lorsque la distillation première est terminée, on charge les cornues avec le soufre fondu, et on laisse couler jusqu'à ce qu'il soit passé environ 150 litres d'un réchauffeur dans la cornue. On retire alors le tube *i* et on ferme le trou de l'obturateur par un tampon de poterie garni d'argile.

Cet appareil est d'un chauffage peu économique et, d'autre part, le joint du cylindre avec son obturateur est rarement étanche, ce qui cause une perte de soufre.

Appareil Déjardin. — L'appareil construit par Déjardin pour la raffinerie de l'État à Marseille est représenté figures 17 et 18. Il donne de bien meilleurs résultats.

Le réchauffeur A est muni à sa partie inférieure d'une large tubulure fermée par un tampon *b* et qui communique avec un tuyau *a*, par lequel le soufre fondu coule avec les résidus dans la chaudière de distillation. Il n'y a donc pas de perte par suite de l'enlèvement des matières terreuses, puisque tout est distillé.

Le vase distillatoire en fonte B, au lieu d'être cylindrique, a la forme d'une lentille à deux cols relevés, l'un clos par un obturateur *f* qu'on enlève pour nettoyer la cornue, l'autre *d* dirigeant les vapeurs de soufre dans la chambre. Il n'y a donc pas de joints dans la partie chauffée, et, par suite, la principale cause des fuites accidentelles de soufre par les joints de l'obturateur est supprimée. Un tuyau en fonte D établit la communication avec la chambre et est muni d'une valve *e* qui intercepte à volonté le passage des vapeurs.

Le foyer C, formant avant-corps, évite le rayonnement direct du combustible sur les parois extérieures. La flamme chauffe d'abord la partie supérieure de la chaudière de distillation, puis la partie inférieure, et remonte de là sous le réchauffeur.

La chaudière distillatoire a un diamètre de $0^m,85$ à la panse et une hauteur intérieure de 50 centimètres. Sa longueur d'une bride à l'autre est de $1^m,95$ à 2 mètres. Elle peut recevoir 750 kilogrammes de soufre par opération.

Les appareils actuels ont de plus grandes dimensions encore; chez M. Bailly les cornues ont $1^m,66$ de diamètre dans la partie lenticulaire et $0^m,46$ de hauteur au milieu; la porte de nettoyage a $0^m,24$ de large sur $0^m,18$ de haut. L'obturateur est

serré contre une barre transversale par un coin. Un petit trou de 5 à 6 millimètres, habituellement fermé par un bouchon de fonte, sert à suivre la marche de la distil-

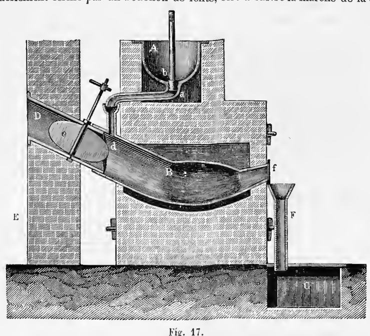


Fig. 17.

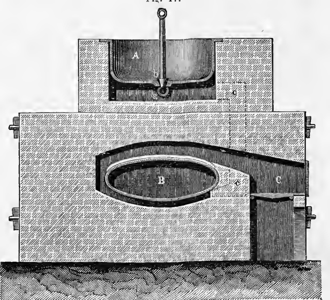


Fig. 18.

lation d'après la longueur du jet de flamme qui s'échappe. Le col a pour section 0m,78 de large sur 0m,45 de haut. Une tubulure de 5 centimètres de côté sert à

dégorger le soufre condensé en le fondant avec une barre de fer rouge. Deux appareils de ces dimensions alimentent une chambre de 300 mètres cubes. En quatre opérations de 600 kilogrammes chacune, ils fournissent 4800 kilogrammes de soufre fondu en vingt-quatre heures. La chambre à soufre en fleur a 600 mètres cubes, elle reçoit d'un seul vase 2400 kilogrammes seulement.

On voit que la tendance est de diminuer de plus en plus la hauteur des cornues, tout en augmentant la surface d'évaporation, et d'élever de plus en plus la température de la partie supérieure du vase distillatoire : de cette façon on s'oppose à la condensation du soufre volatilisé, dont la chaleur latente est très faible, et l'on arrive à une économie notable de temps et de combustible.

A la raffinerie de l'État, à Marseille, on distille en vingt-quatre heures 3600 kilogrammes de soufre brut qui produisent environ 3336 kilogrammes de soufre pur. La dépense en combustible est de 22 kilogrammes de houille pour 100 kilogrammes de soufre par suite de l'intermittence du travail.

A Merxem (Belgique) la perte est d'environ 2,24 pour 100, y compris 1,5 pour 100 d'impuretés environ.

MM. Boude, de Marseille, en traitant des soufres de Sicile de troisième qualité, ont une perte au raffinage de 3 à 4 pour 100. La dépense en charbon est actuellement de 30 kilogrammes ; ces messieurs pensent pouvoir l'abaisser à 25 pour 100.

Soufre en canons et soufre en fleurs. — Lorsqu'on veut produire du soufre en canons, il faut que la vitesse de distillation soit suffisante pour entretenir la température de la chambre de condensation au-dessus de 112°, afin de maintenir le soufre en fusion ; il ne faut toutefois pas pousser le feu trop vite, car, si la chaleur apportée par la vapeur de soufre devient trop considérable et élève la température de la chambre au delà de 160°, le soufre brunit et perd de sa fluidité. Avec les appareils lenticulaires, on distille, en bonne marche, 16 à 17 kilogrammes de soufre par mètre cube de chambre et par vingt-quatre heures.

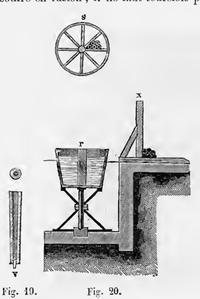


Fig. 19. Fig. 20.

Lorsque le soufre fondu occupe dans la chambre une hauteur de 15 à 18 centimètres, on commence à le soutirer. Il faut souvent, pour dégager le tampon de sortie, chauffer par l'extérieur la tige de fer qui le termine, afin de fondre le soufre solidifié contre la plaque de fonte. On règle l'ouverture de façon que l'ouvrier qui moule le soufre, en le puisant à la cuiller dans la petite chaudière *q*, soit entretenu dans son travail.

Pour se conformer à d'anciennes habitudes commerciales, on coule le soufre raffiné dans des moules en buis légèrement coniques (fig. 19). Ils sont fermés à la partie inférieure par un petit tampon en

bois *v*. Pour accélérer le travail, ces moules sont disposés dans une cuve mobile autour d'un axe et pleine d'eau (fig. 20). Un enfant retire d'avance les moules les plus froids, les vide en frappant sur un billot le tampon conique qui repousse le cône de soufre détaché déjà du moule par le retrait : la cristallisation confuse s'achève dans des cases où l'on entasse les cônes. L'enfant passe ensuite le moule vide à un ouvrier, qui le remplit et le range dans un des compartiments de la cuve, de sorte que le refroidissement et la cristallisation s'opèrent du centre à la périphérie, dans les moules d'un compartiment, pendant que les autres se remplissent.

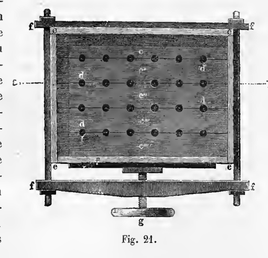


Fig. 21.

Dans les installations nouvelles, on préfère se servir de moules multiples (fig. 21 et 22) qui donnent à la fois 24 bâtons. Ces moules consistent en cadres *c,c'c''* serrés entre les pièces *ee* par une presse à vis *fg*. Les pièces *e* forment des rebords entre lesquels on verse le soufre fondu. Une fois la solidification opérée, il suffit de desserrer la vis *g*, pour retirer les bâtons de soufre.

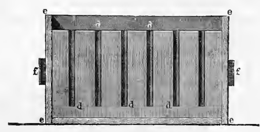


Fig. 22.

Pendant que les canons achèvent de se figer à l'intérieur, leur nuance légèrement orangée, brune, translucide, passe peu à peu à la couleur jaune citron opaque du soufre commercial.

Lorsqu'on veut fabriquer la fleur de soufre, il faut, ainsi que nous l'avons dit, diminuer beaucoup la fabrication par mètre cube de chambre, afin que la température se maintienne très sensiblement au-dessous de 111°. Si la chaleur devient trop intense, la fleur de soufre prend une couleur d'un jaune brun, et se trouve mêlée de certaines parties agglomérées par fusion (*soufre candi*). Il faut donc aussi vider les chambres à des intervalles rapprochés. Généralement on entre dans les chambres et on enlève la fleur de soufre à la pelle lorsqu'elle s'est amoncelée à une hauteur de 50 à 60 centimètres.

Malgré toutes ces précautions, il se forme toujours dans le voisinage du col de la cornue une certaine quantité de soufre candi, qui ne peut être utilisé qu'en le triturant ou le redistillant de nouveau.

On produit en moyenne six fois moins de soufre en fleur que de soufre en canons.

On comprend donc que le soufre en fleur se vende plus cher que le soufre en canons.

La production du soufre en fleurs exigeant un refroidissement de la chambre de condensation, MM. Boude et fils, de Marseille, ont commencé par augmenter beaucoup la capacité de leurs chambres dont ils ont porté les dimensions à 14 mètres de long, 8 mètres de largeur, 9 mètres de hauteur.

La chambre en briques, au lieu de reposer sur le sol, a un plancher établi sur des poutrelles en fer légèrement cintrées, refroidi par un courant d'air ; au lieu de recouvrir cet espace d'une lourde voûte maçonnée, ces industriels ont adopté une coupole légère en briques posées de champ et supportées par des poutrelles en fer cintrées en demi-cercle.

Le col des cornues, capables de recevoir 700 kilogrammes de soufre à la fois, pénètre de 15 centimètres dans l'intérieur de la chambre, ce qui évite la formation de soufre *candi* à l'extrémité même de la cornue comme cela arrivait lorsqu'on faisait affleurer le col à la paroi maçonnée.

Avec ces dispositions on peut distiller sans interruption 16 ou 17 charges, sans atteindre la température de fusion, ce qui donne une économie considérable de combustible.

La fleur de soufre est emballée soit dans des tonneaux doublés de papier, soit dans des sacs.

Raffinage du soufre en Allemagne. — Dans un certain nombre d'usines allemandes où l'on est à même d'utiliser les résidus du raffinage dans les fours à acide sulfurique, on a adopté le dispositif représenté figure 25, qui est très peu encombrant. Tout l'appareil est en fonte. La distillation se fait dans la chaudière cylindrique A dont le fond est chauffé par le foyer E et les parois par les carneaux *cc*. En F, une large tubulure fermée par l'obturateur *d* sert au nettoyage.

La chaudière est reliée, par le tuyau C de même diamètre qu'elle, au condenseur B, d'où le soufre s'écoule par la tubulure *c* dans le récipient *f*. Les joints sont assujettis par des boulons *a*.

On charge la chaudière par une trémie en fonte D rapportée sur le tuyau C par une bride *bb*. Cette trémie se termine par un long ajutage descendant en dessous du niveau du soufre fondu ; une tringle E en fer sert à maintenir le passage libre.

Fabrication du soufre en fleur à Radoboj (fig. 24). — A Radoboj on distille le soufre dans une chaudière en fonte A pouvant recevoir 60 kilogrammes de soufre brut. On alimente par une tubulure venue de fonte avec la hausse *a*. Sur celle-ci est rapporté un tuyau vertical en tôle qui débouche dans la chambre B, construite en bois, et d'une capacité de 75 mètres cubes : cette chambre est suivie de deux autres plus petites C fermées par des cloisons en chicane déterminant la circulation des vapeurs. Enfin celles-ci, avant de s'échapper, circulent dans le condenseur D.

Quand une opération est terminée, on nettoie la chaudière, on la charge de matières neuves, on lute tous les joints, puis on chauffe doucement à la tourbe, en ouvrant les valves ménagées sur le condenseur D, de façon à laisser échapper l'air, la vapeur d'eau et l'acide sulfureux. Au début, le soufre s'enflamme, mais bientôt la combustion s'arrête. Une fois les gaz évacués, on referme les valves, et l'on con-

tinue à chauffer tant qu'il reste du soufre dans la chaudière. La distillation dure

Fig. 23.

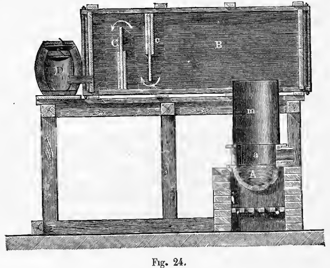


Fig. 24.

environ quatorze heures. On laisse refroidir les chambres pendant huit heures,

puis on enlève la fleur de soufre, en ayant soin de mettre de côté celle qui est contenue dans le compartiment B et qui est la plus pure et la moins souillée d'acide sulfureux. Une charge de 60 kilogrammes donne 28 kilogrammes de fleur de soufre pure, 4 ou 6 de fleur impure et 10 à 12 kilogrammes de résidu et 6 kilogrammes de déchets.

Pendant l'hiver, on fait une opération par vingt-quatre heures ; en été, deux tous les trois jours. Chaque opération exige en moyenne 125 kilogrammes de tourbe.

Essai du soufre. — On se borne d'habitude à brûler une dizaine de grammes de soufre brut et à peser le résidu.

On peut aussi distiller dans un tube en verre vert un poids connu de soufre brut dans un courant de gaz inerte et peser la quantité recueillie dans la partie froide du tube.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DU SOUFRE.

Le soufre est employé à l'état brut pour la fabrication de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

Le soufre raffiné est employé, dans les constructions, pour le scellement du fer dans les pierres de taille. Il sert, sous forme de soufre en canons, à la fabrication des poudres à tirer et de divers artifices. Sa propriété de s'enflammer à 250° le fait employer à la confection des allumettes chimiques ordinaires. Sa grande fluidité dans le voisinage de son point de fusion permet de l'utiliser pour prendre des empreintes de médailles.

Il sert aussi à préparer les mèches soufrées, que l'on brûle dans les tonneaux destinés à contenir les vins blancs ou rouges, la bière, le cidre, le sang liquide, etc. Le soufre trituré très fin, et intimement uni au caoutchouc dans la proportion de 1 à 2 centièmes, sert à communiquer à celui-ci une grande souplesse indépendante des variations de température et à supprimer son adhérence (*vulcanisation*). Combiné en proportion plus forte, jusqu'à 0,48, il durcit le caoutchouc et lui fait perdre son élasticité.

Le soufre en fleur est employé par les chaudronniers en tôle pour la confection d'un lut qui se solidifie en quelques heures et sert à assembler à demeure les pièces de leurs appareils ; ce lut est formé de 100 parties de tournure de fonte fine, de 5 à 15 de soufre suivant la finesse de fonte (d'autant plus que la tournure est plus fine), 5 à 5 de sel ammoniac. On humecte avec de l'eau pour obtenir une pâte que l'on refoule dans les joints. Ce lut devient tellement adhérent qu'on brise souvent les pièces de fonte ainsi réunies en cherchant à l'enlever.

Le soufre fondu forme avec la plupart des sulfures métalliques un liquide qui, par le refroidissement, donne une matière dure solide, homogène, d'un gris foncé particulier, tendant au noir. Le corps ainsi maintenu porte le nom de *métal Spence*. Il a pour densité 3,4 à 3,7. Son point de fusion est de 170° d'après Hodgkinson, 156° d'après Cole. La cassure rappelle celle de la fonte. Son coefficient de dilatation paraît très faible.

Le métal Spence, même réduit en poudre fine, résiste non seulement à l'humidité de l'air, mais aux acides sulfurique et chlorhydrique concentrés et froids. Il

est susceptible de prendre un poli très fin, et, à cause de ces propriétés, se prête parfaitement à la confection de luts imperméables à l'air et aux liquides. Aussi la compagnie du gaz, *South metropolitan C^y*, à Londres, l'emploie-t-elle pour les raccords de ses tuyaux de conduite. Ce composé se dilate en se solidifiant comme le bismuth et le métal d'imprimerie, aussi se prête-t-il très bien aux moulages : il peut être coulé dans des formes de métal, de gypse et même de gélatine. On l'a encore employé pour le scellement du fer dans la pierre ou le bois.

Mais l'application la plus importante du soufre en fleur consiste dans le traitement de la vigne. Le soufrage des vignes est le seul remède que l'on ait trouvé bien efficace pour les sauver en arrêtant le développement des champignons parasites (*Erésiphe* ou *Oïdium Tuckeri*). L'invasion de l'oïdium se manifeste par l'apparition d'une sorte de moisissure blanche ou grise sur les feuilles, les sarments verts et les grappes. A mesure que le parasite se développe, on découvre des taches brunes, violacées ou noirâtres, dont le fond devient dur, rugueux et criblé de piqûres. Les feuilles se recroquevillent et tombent, les sarments se flétrissent, et les grains de raisin se fendent et se dessèchent.

A cause du haut prix du soufre en fleur, on a longtemps cru faire des économies en employant le soufre trituré (brut ou raffiné), mais l'expérience a démontré que la quantité de soufre nécessaire est beaucoup moindre quand on emploie la fleur. En effet le soufre trituré, même raffiné, n'est qu'une poudre assez lourde, tandis que la fleur de soufre est une poussière floconneuse, très légère, formée de petites enveloppes sphériques, disposées en groupes de grappes ramifiées, et, par suite, douées d'une plus grande adhérence, et résistant mieux à la pluie et au vent, tout en occupant deux fois plus de volume que le même poids de soufre trituré. D'après MM. Marès et Lavergne qui se basent sur une longue expérience, il faut 200 kilogrammes de soufre trituré pour remplacer 100 kilogrammes de soufre en fleur. Comme le premier coûte environ 15 francs et le second 21 francs les 100 kilogrammes, on voit que l'emploi du soufre en fleur revient à 9 francs de moins comme prix d'achat, sans compter qu'il entraîne moins de main-d'œuvre pour le traitement du même nombre de pieds.

On fraude souvent la fleur de soufre en la mélangeant de soufre trituré : le meilleur moyen, pour vérifier la qualité du produit, consiste à l'examiner au microscope : la fleur de soufre apparaîtra en petits cristaux et en globules isolés ou réunis en chapelets ramifiés, tandis que le soufre trituré se présentera en fragments anguleux et très irréguliers.

Le soufrage de la vigne a pour but d'entourer la plante d'une atmosphère de vapeur de soufre. On reconnaît facilement que le soufre en poudre très fine dégage une quantité très sensible de vapeur au-dessus de 16°, et surtout quand la température atteint 45° à 50°, en chauffant doucement une couche mince de fleur de soufre dans une assiette recouverte d'un large entonnoir : on voit bientôt le verre se ternir par le dépôt d'une fine poussière de soufre. Il est possible que la plus grande efficacité du soufre à l'état de fleur soit due, non seulement à sa grande division, mais aussi à ce que le soufre amorphe qui forme le noyau des petits granules est beaucoup plus oxydable que le soufre cristallisé[1], et, sous l'influence d'une forte

1. A 100°, le soufre amorphe est vivement attaqué par l'acide nitrique, avec dégagement d'abondantes vapeurs rutilantes, tandis qu'il ne se produit presque rien avec le soufre cristallisé.

insolation, produit de l'acide sulfureux, ou même de l'acide sulfurique, qui sans doute réagit énergiquement sur le parasite.

Le soufrage se fait soit au moyen de la *boîte à houppe* introduite par MM. Ouin et Franc, soit au moyen du *soufflet* préconisé par M. Lavergne et dont l'usage est plus commode et plus économique.

La boîte à houppe consiste en un tronc de cône de fer blanc fermé à sa partie nférieure et contenant, à demi pleine, environ 500 grammes de soufre. La partie supérieure que l'on rapporte par un mouvement à baïonnette, est garnie de cinq rangées concentriques de mèches doubles en laine, maintenues par un fil de fer passant à l'intérieur d'un trou à l'autre: entre les mèches le couvercle est criblé de trous fins. Aux trois quarts de la hauteur un croisillon de fer blanc consolide la boîte et détruit les agglomérations.

Lorsqu'on secoue la boîte, le soufre, qui s'échappe par le trou du couvercle est subdivisé par les houppes, de façon à produire un nuage de poussière qui s'insinue entre toutes les parties de la plante, et se dépose sur toutes les surfaces.

Le soufflet ressemble à un soufflet ordinaire, mais sans soupape, dont la douille serait terminée par un entonnoir à claire-voie, muni d'un petit tamis. On introduit le soufre par une bonde dans le soufflet, et chaque fois qu'on expulse l'air, le soufre tourbillonne dans la douille et donne un nuage de poussière.

On compte généralement qu'il faut 30 kilogrammes de soufre en fleur pour traiter un hectare. Les ouvriers chargés du soufrage répandent environ 10 kilogr. de soufre en 7 heures. Dans ce travail, ils doivent éviter de se tenir sous le vent, car la poussière de soufre occasionnerait des ophtalmies.

Dès que l'oïdium apparaît, et généralement il n'envahit pas tout le plant à la fois, on pratique un soufrage préventif et partiel. Les soufrages généraux et complets se font ensuite aux époques suivantes: au moment où la floraison va commencer, et quand la vigne a passé fleur. Quelquefois il est nécessaire de procéder à un troisième traitement à la fin de juillet.

Il est bon de soufrer par un beau soleil; on peut toutefois procéder à ce travail entre deux ondées, pourvu que la feuille ne soit pas trop mouillée: il faut éviter les grandes pluies ou les vents violents, sans quoi l'opération serait à recommencer dès le retour au beau temps.

BIBLIOGRAPHIE.

Payen. — Précis de Chimie industrielle.
Knapp. — Traité de Chimie technologique. — Traduction Debize et Mérijot.
Lunge et Naville. — Fabrication de la soude.
J. Brunfaut. — De l'exploitation des soufres.
Ch. Ledoux. — Mémoire sur l'exploitation et le traitement des minerais de soufre en Sicile.
Parodi. — Sull'estazione dello zolfo in Sicilia e sugli usi industriali del medesimo.
Mottura. — Sulla formazione zolfifera della Sicilia. Turin, 1870.
— Sulla formazione terziare nella zona zolfifera della Sicilia. Ferenze, 1871.
Winkler. — Zur Schwefelfabrikation in Swoszowice (Dingler's J., 1878, B. 228, s. 366).
Stanislaus Mrowec. — Der Schwefelkohlenstoff in Swoszowice, mit berucksichtigung seiner Verwendung fur Schwefer extraction (Dingler's J. 1879, B. 232, s. 86).
Balard. — Rapport sur l'Exposition internationale de 1867.
Girardin. — Leçons de Chimie.
Boude. — Les raffineries de soufre de Marseille.
Sisteni. — Bulletin de la Société chimique.
Gerlach. — Dingler's J. B. 230, s. 61. Extraction du soufre de la masse de Laming.

ACIDE SULFUREUX, SULFITES, HYPOSULFITES

PRÉPARATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN DISSOLUTION.

Fabrication par la combustion du soufre. — On fait brûler du soufre dans une capsule en fer placée dans le fourneau A (fig. 25), au moyen d'un courant d'air

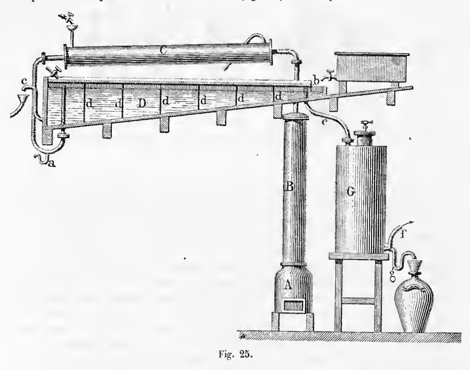


Fig. 25.

convenablement réglé (environ 5me,5 d'air pour 1 kilogramme de soufre; il faudrait théoriquement 4^{mc},03). Au-dessus du foyer est une cheminée assez élevée B pour déterminer le tirage nécessaire. Les gaz traversent ensuite un réfrigérant C, où se condensent les traces d'acide sulfurique produites; cet acide s'écoule par le petit tube en S *a*, tandis que le courant gazeux traverse un condenseur D en bois doublé de

plomb, où il lèche un courant d'eau coulant en sens contraire (entrant en *b* et sortant en *c* par un tube qui part du fond). La circulation des gaz est réglée par des chicanes formées par des cloisons de plomb *d* suspendues au plafond. On facilite la dissolution en refroidissant le dessus du condenseur par un filet d'eau. Les gaz qui s'échappent par le tube *e* contiennent encore de l'acide sulfureux; pour retenir celui-ci, on leur fait traverser une petite tourelle G remplie de cristaux humides de carbonate de soude : l'acide sulfureux y est retenu en se fixant sur la soude et donnant une dissolution de sulfite de soude, tandis que l'acide carbonique commence par former du bicarbonate avec les cristaux non attaqués, puis finit par se dégager avec les gaz inertes par la tubulure *f*. Le sulfite de soude dissous dans l'eau de cristallisation du carbonate, s'écoule par le tuyau *g* et est recueilli dans une bonbonne.

Préparation de l'acide sulfureux au moyen de l'acide sulfurique (fig. 26) — Dans les fabriques de produits chimiques, on emploie un procédé un peu plus

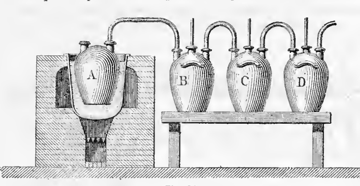


Fig. 26.

coûteux, mais donnant une solution plus riche, qui contient au moins 100 grammes d'acide sulfureux par litre, à la température de 20°. Ce procédé est basé sur la décomposition de l'acide sulfurique par des substances avides d'oxygène, parmi lesquelles les plus économiques sont le bois ou le charbon.

On dispose, au-dessus de la grille d'un foyer ordinaire, deux ou trois marmites en fonte, servant de bain de sable à un même nombre de ballons en verre ou en grès A, qui renferment du charbon de bois grossièrement concassé, du bois bien sec, ou de la sciure. Au moyen d'un lut d'argile et de crottin, on rejoint ces ballons, par des tubes courbes en plomb, en grès ou en verre, à une batterie de 3 ou 4 bonbonnes B C D formant un appareil de Woolf. La première bonbonne est vide et sert à retenir la vapeur d'eau chargée d'acide sulfurique entraîné mécaniquement, les autres sont pleines d'eau bouillie jusqu'aux deux tiers. On introduit l'acide sulfurique par une des tubulures du ballon A, et on vide les bonbonnes par des robinets en grès quand leur contenu est saturé.

Dans cette opération, si l'acide sulfurique est à un degré convenable, il se dégage de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux : la réaction est la suivante :

$$C + 2SO^3,HO = CO^2 + 2SO^2 + 2HO.$$

Toutefois, on constate presque toujours la formation d'une petite quantité d'oxyde de carbone :

$$C + SO^3,HO = CO + SO^2 + 2HO.$$

L'acide sulfureux traversant les bonbonnes sous une légère pression s'y dissout facilement tandis que l'acide carbonique s'échappe à l'extrémité.

Le mieux est d'employer de l'acide sulfurique ayant pour densité 1,75 ; s'il est plus concentré, on dégage plus d'oxyde de carbone, s'il l'est beaucoup moins, l'acide sulfureux est accompagné d'hydrogène sulfuré.

Les autres méthodes usitées dans les laboratoires pour la préparation de l'acide sulfureux sont trop coûteuses pour remplacer celle que nous venons de décrire.

Au laboratoire de l'École normale supérieure, on a fait fonctionner assez en grand un appareil destiné à la production industrielle de l'oxygène, dans lequel on décomposait par la chaleur l'acide sulfurique; l'acide sulfureux ainsi régénéré était absorbé soit par de l'eau soit par de la soude; mais cette méthode n'a jamais été adoptée dans la pratique.

La table suivante donne la corrélation entre la densité et la richesse des solutions d'acide sulfureux à la température de 15° d'après Scott.

TAUX D'ACIDE sulfureux.	POIDS SPÉCIFIQUE.	TAUX D'ACIDE sulfureux.	POIDS SPÉCIFIQUE.	TAUX D'ACIDE sulfureux.	POIDS SPÉCIFIQUE.
0,5	1,0028	4,0	1,0221	7,5	1,0401
1,0	1,0056	4,5	1,0248	8,0	1,0426
1,5	1,0085	5,0	1,0275	8,5	1,0450
2,0	1,0113	5,5	1,0302	9,0	1,0474
2,5	1,0141	6,0	1,0328	9,5	1,0497
3,0	1,0168	6,5	1,0353	10,0	1,0520
3,5	1,0194	7,0	1,0377		

L'acide sulfureux à la température ordinaire n'est qu'en dissolution dans l'eau. A 0°, 1 litre d'eau dissout 143 grammes d'acide sulfureux, à 20°,105 grammes seulement. On comprend par suite les accidents qui sont arrivés lorsqu'on a eu l'imprudence d'enfermer la dissolution, saturée à basse température, dans des touries pleines, fermées exactement par un bouchon luté. Il est arrivé que, par suite de l'élévation de la température, l'acide sulfureux acquît une tension suffisante pour briser les vases ou pour produire lors de l'ouverture un dégagement si violent que la vie des ouvriers fût en danger.

SULFITE ET BISULFITE DE SOUDE.

On peut fabriquer facilement du sulfite, ou plutôt du bisulfite de soude, en remplaçant dans les appareils précédents l'eau bouillie par une solution de soude ou de carbonate de soude : dans ce dernier cas, l'acide sulfureux déplace l'acide carbonique, qui forme d'abord du bicarbonate de soude, puis est complètement éliminé. On arrête l'opération quand l'acide sulfureux n'est plus absorbé, c'est-à-dire quand l'alcali est entièrement transformé en bisulfite de soude.

Ce procédé est rarement employé. Le plus souvent, on dirige un courant d'acide sulfureux sur des cristaux humides de carbonate de soude cristallisé $NaO,CO^2 + 10HO$. Ce corps se transforme en bisulfite qui se dissout dans l'eau de cristallisation, de telle sorte qu'on obtient une dissolution de bisulfite de soude.

M. Gélis a adopté une dissolution très commode pour cette opération.

Un bac en bois doublé de plomb ayant 60 centimètres de hauteur, porte à 10 centimètres de son fond, sur des traverses en bois, une colonne carrée formée de trois à quatre caisses en bois de sapin, ayant 1 mètre sur chaque arête. Cette colonne est consolidée par des traverses verticales.

La caisse inférieure est munie au milieu de sa hauteur d'un diaphragme à claire-voie en bois, en dessous duquel débouche le conduit d'acide sulfureux provenant d'un petit four à soufre en briques.

Sur le diaphragme, on charge successivement les cristaux de soude, à mesure que le contenu de la colonne s'affaisse. L'acide sulfureux traversant la masse de carbonate de soude l'attaque énergiquement, si bien qu'il ne s'échappe que de l'acide carbonique par l'extrémité supérieure, et le bisulfite dissous dans l'eau de cristallisation, descend dans le bac où il forme joint hydraulique. Il s'écoule par un trop plein dans un bac latéral, également doublé de plomb, où on le puise pour le neutraliser par l'addition d'une quantité de cristaux de soude équivalente au volume de liqueur recueilli, et l'envoyer aux chaudières de concentration.

Par suite de la régularité de cette réaction entre deux corps bien définis, le bisulfite de soude sort à un degré de concentration constant ; il marque environ 35° B.

Le sulfite neutre est concentré dans des chaudières plates à feu nu, jusqu'à ce qu'il marque 40°, puis on le décante dans de petites marmites en fonte, où il ne tarde pas à cristalliser. Il ne reste plus qu'à égoutter le sel séparé des eaux mères, le sécher ou l'embariller.

SULFITE ET BISULFITE DE CHAUX.

Les sulfites de chaux peuvent être également préparés par voie humide, en faisant passer l'acide sulfureux à la surface ou au travers d'un lait de chaux clair, que l'on agite de temps en temps au moyen d'une tige de fer munie d'une plaque de tôle à son extrémité : cette tige passe au travers d'un presse-étoupes.

M. Kuhlmann a introduit un autre dispositif en tout semblable à celui qui sert pour la préparation du chlorure de chaux.

La chaux éteinte en poudre est étalée sous une faible épaisseur, sur des tablettes, disposées dans des caisses cloisonnées en bois : on fait arriver par la partie inférieure un courant d'acide sulfureux produit par la combustion du soufre sous l'influence d'un courant d'air modéré. La chaleur dégagée par la combinaison est assez élevée pour vaporiser l'excès d'eau et pour empêcher la formation du bisulfite de chaux. L'excès d'acide sulfureux est envoyé dans les chambres de plomb, et utilisé à la production d'acide sulfurique.

HYPOSULFITES DE SOUDE ET DE CHAUX.

Hyposulfite de soude. — Ce sel dont l'importance industrielle a beaucoup augmenté dans ces dernières années, peut se préparer par plusieurs méthodes :

On passe toujours par le monosulfure de sodium comme composé intermédiaire.

Préparation au moyen du sulfate de soude. — On ramène le sulfate de soude à l'état de sulfure de sodium en le calcidant pendant six heures avec du charbon, dans un four à flammes réductrices (4 parties de sulfate et de charbon), et on sépare par dissolution le sulfure de la masse charbonneuse insoluble.

Si, dans cette réaction, il ne se produisait que du monosulfure de sodium, la liqueur obtenue serait absolument incolore, tandis qu'elle est toujours plus ou moins teintée par suite de la présence d'un peu de polysulfures et de sulfhydrate de sulfure de sodium : aussi, quand on vient à traiter cette dissolution par l'acide sulfureux pour transformer le sulfure en hyposulfite, y a-t-il séparation d'un peu de soufre et dégagement d'hydrogène sulfuré : en même temps il se forme une petite quantité de sulfite de soude.

L'acide sulfureux est produit par la combustion soit du soufre libre, soit des pyrites.

La solution de sulfure de sodium est brassée mécaniquement (fig. 27) dans le courant d'acide sulfureux, afin de rendre l'absorption plus rapide et plus complète.

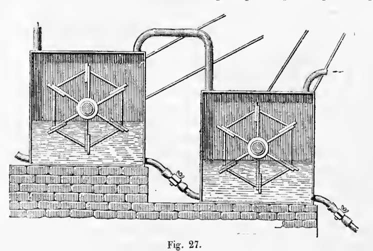


Fig. 27.

L'opération se fait dans une batterie de caisses disposées en cascade, traversées dans un sens par le courant gazeux, tandis que le liquide circule en sens contraire. La partie non absorbée, ainsi que l'air et l'azote en excès sont entraînés par le tirage d'une cheminée. On peut aussi employer au lieu d'agitateurs mécaniques une tour garnie de coke semblable à celles dont il sera question plusieurs fois à propos de

l'acide sulfurique dans laquelle la solution coule en filets très divisés sur le coke, tandis que le courant gazeux s'élève de bas en haut, en rencontrant le liquide sous une large surface. La réaction entre le sulfure et l'acide sulfureux est représentée par l'équation : $2NaS + 3SO^2 = S + 2(NaO,S^2O^2)$.

Dans cette opération, il faut éviter avec grand soin la présence d'un excès d'acide sulfureux qui formerait facilement des sels de la série thionique. Aussi convient-il d'arrêter l'opération dès que le liquide présente une faible réaction acide : on doit donc supprimer le passage de l'acide sulfureux ou activer la circulation des liqueurs de façon que cette réaction soit à peine sensible. On ramène de suite le liquide à la neutralité par l'addition d'une quantité convenable de sulfure de sodium, ce qui donne lieu à un léger dépôt de soufre, puis on laisse éclaircir la liqueur.

La dissolution d'hyposulfite de soude décantée est amenée par une évaporation rapide jusqu'à concentration, puis mise à cristalliser dans des marmites de fonte, où la dissolution ne tarde pas à déposer de beaux cristaux transparents à cinq équivalents d'eau. Ces cristaux débarrassés de leurs eaux mères et séchés à une température modérée se conservent parfaitement.

Quand l'acide sulfureux employé est produit par la combustion des pyrites, il contient une proportion assez notable d'anhydride sulfurique et par suite on trouve dans les eaux mères, outre le sulfite de soude, du sulfate qui peut cristalliser en partie avec l'hyposulfite.

Préparation par la soude. — D'après Fleck, on fabriquait d'une façon différente l'hyposulfite de soude dans les usines du Lancashire. En chauffant du soufre avec de la soude on obtenait du sulfite et du sulfate de soude mélangé de foie de soufre (polysulfure de sodium), que l'on soumettait à l'action d'une dissolution de soufre dans une lessive bouillante de soude, jusqu'à ce que la lessive devienne incolore. La liqueur était ensuite concentrée par ébullition : pendant cette opération, il se déposait du sulfate de soude que l'on pêchait avec un rabot. On versait ensuite la liqueur clarifiée et concentrée dans des cristallisoirs, où elle déposait des cristaux d'hyposulfite de soude. Les eaux mères, chargées de polysulfures, et contenant de la soude caustique, servent à une opération suivante pour dissoudre du soufre.

M. Gélis obtenait le sulfure de sodium en traitant le sulfure de baryum par du nitrate de soude, de façon à obtenir du nitrate de baryte, cristallisant facilement, tandis que le sulfure de sodium, qui est déliquescent, restait dans les eaux mères après plusieurs concentrations successives. Ce sulfure était ensuite traité par l'acide sulfureux, comme nous l'avons vu plus haut.

Emploi des marcs de soude. — Une troisième méthode, qui est la plus employée maintenant dans les grandes fabriques de soude, repose sur la décomposition de l'hyposulfite de chaux par le sulfate ou le carbonate de soude. L'hyposulfite de chaux est obtenu, comme nous le verrons ci-dessous, au moyen des charrées de soude. La réaction détermine la précipitation de sulfate ou de carbonate de chaux, tandis que l'hyposulfite de soude reste en dissolution.

HYPOSULFITE DE CHAUX.

Préparation au moyen du gypse. — Le sulfate de chaux, calciné avec du charbon donne du sulfure de calcium. Ce sel est insoluble dans l'eau ; mais, porté à l'ébullition avec un excès d'eau, il donne de l'hydrate de chaux et du sulfhydrate de sulfure soluble, que l'on transforme en hyposulfite.

Préparation au moyen des charrées de soude. — Plusieurs méthodes sont appliquées pour utiliser le sulfure de calcium qui existe en quantité notable dans les résidus du lessivage de la soude brute. Ce sulfure de calcium est employé pour pour la production de l'hyposulfite de chaux et en définitive de l'hyposulfite de soude.

Procédé de Kopp. — Dans le procédé de Kopp, qui a été ensuite perfectionné par M. Schaffner à Aussig, on fait bouillir, pendant un certain temps, dans une chaudière en fonte, de la chaux en lait ou des marcs de soude frais, avec un léger excès de soufre (10 à 15 pour 100 quand on emploie les marcs de soude). Il se forme ainsi du polysulfure de calcium. Après transformation, on laisse refroidir le contenu de la chaudière, puis on fait passer le tout dans des caisses munies d'agitateurs (fig. 28), pareilles à celles dont on se sert pour la fabrication de l'hyposulfite

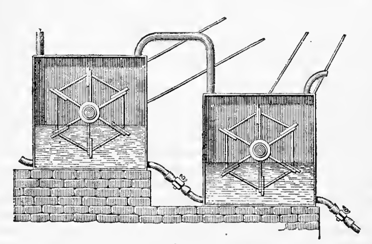


Fig. 28.

de soude et l'on procède à un traitement méthodique par l'acide sulfureux, jusqu'à ce que la liqueur montre une faible acidité dans la première caisse. On vide alors celle-ci et on la remplit par le contenu de la suivante. On sature de suite, par une faible quantité de marcs de soude, la solution acide d'hyposulfite de soude. On laisse le liquide se clarifier, et la liqueur incolore, obtenue par décantation, est ensuite évaporée à basse température jusqu'à point de concentration. Le liquide donne alors des cristaux à 6 équivalents d'eau.

Procédé de Jullien. — Sous l'influence de l'humidité, de l'oxygène et de l'acide carbonique contenus dans l'atmosphère, le sulfure de calcium se transforme en polysulfure et sulfhydrate de sulfure. On facilite cette réaction en étalant les résidus en couches minces, et en leur faisant subir de fréquents retournements. On voit bientôt se produire des efflorescences ; lorsqu'elles ont atteint un développement suffisant, on soumet la masse à un lessivage. Le liquide est ensuite traité par l'acide sulfureux, il se précipite du soufre et il se produit de l'hyposulfite de chaux qui reste en dissolution.

$$2CaS^n + 3SO^2 = 2(CaO,S^2O^2) + S^{2n-1}.$$

Le liquide est décanté pour éliminer le soufre, et amené par l'évaporation à un degré convenable pour cristalliser par refroidissement.

Procédé de Townsend et Walker. — Les résidus de soude sont disposés en tas meubles, que l'on retrouve et arrose fréquemment pour faciliter l'oxydation. Au bout d'un temps convenable les polysulfures se transforment en hyposulfite et sulfite de soude. On évite ainsi la réaction de l'acide sulfureux. Alors on soumet les tas à un lessivage. S'il se trouve encore trop de polysulfure, on achève l'oxydation en faisant tomber la lessive en pluie fine dans une tour à coke, où elle circule en sens inverse d'un courant d'air, qui complète l'oxydation. Par l'évaporation, on amène ensuite la liqueur à une densité de 1,25, on la laisse se clarifier, et on a une solution d'hyposulfite de chaux.

Les auteurs de ce procédé traitent cette solution par du sulfate de soude pour donner de l'hyposulfite de soude. Le précipité du sulfate de chaux contenant une proportion notable de solution d'hyposulfite de chaux est employé dans la papeterie sous le nom d'*antichlore précipité*, où il sert à la fois pour détruire les dernières traces de chlore et charger la pâte.

L'hyposulfite de chaux est beaucoup moins stable que le sel de soude correspondant. Il éprouve parfois, même en vases clos, une décomposition et se change en une bouillie jaunâtre, formée d'un mélange de soufre et de sulfite de chaux, qui se transforme par l'action prolongée de l'air en sulfate de chaux.

L'ébullition sous la pression atmosphérique détermine une transformation semblable du sel saturé. Il faut donc, pendant la concentration de ce sel, abaisser la température à mesure que la liqueur s'enrichit. Aussi Stevenson a proposé l'emploi d'appareils à triple effet. Sous une pression de 2 à 3 centimètres de mercure, on peut concentrer, sans décomposition, la solution d'hyposulfite de chaux jusqu'à la densité de 1,48, nécessaire par la cristallisation, en maintenant la température à 45°. Les cristaux sont redissous dans de l'eau tiède, de façon que la dissolution ait pour densité 1,45, et on fait cristalliser de nouveau de façon à obtenir un sel de pureté convenable.

Autres hyposulfites. — On fabrique comme mordants des hyposulfites zinc, de chrôme et d'alumine, par la double décomposition des sulfates ou chlorures de ces métaux par de l'hyposulfite de soude.

APPLICATIONS INDUSTRIELLES DE L'ACIDE SULFUREUX ET DES SULFITES.

L'acide sulfureux, produit soit par la combustion du soufre naturel soit par le grillage des pyrites, sert à la fabrication de l'acide sulfurique. C'est là son principal emploi.

On utilise également ses propriétés réductrices pour le *soufrage* des tonneaux destinés à contenir le vin, la bière, etc., pour le blanchissement de la soie, de la laine, des intestins insufflés, des cordes de boyaux, des sparteries, des tissus ayant des taches de fruits, etc. Quand ces opérations se font en grand, elles ont lieu dans des chambres closes de 200 à 300 mètres cubes dont la capacité est occupée par les objets humides soumis au blanchiment, et suspendus au plafond. Les tissus descendent jusqu'à 30 ou 40 centimètres du sol ; on laisse entre eux un intervalle de 15 centimètres. On brûle dans 4 ou 8 terrines, placées dans les coins, 8 à 12 kilogrammes de soufre pour 100 pièces d'étoffe. Le blanchiment est opéré au bout de vingt-quatre heures. On rince ensuite soigneusement les étoffes pour enlever l'acide dont elles sont imprégnées : sans cette précaution l'acide sulfureux, en s'oxydant à l'air, produirait de l'acide sulfurique qui détruirait rapidement la matière organique.

L'acide sulfureux, étant irrespirable, a été employé avantageusement pour détruire les insectes qui attaquent les plumes, les blés, etc. On a eu recours au même moyen, à l'arsenal de Cherbourg, pour purger complètement un petit poste de la vermine qui le rendait inhabitable.

A la manufacture nationale des Gobelins, M. Chevreul a substitué l'emploi de l'acide sulfureux en dissolution au soufrage ancien dans le blanchiment de la laine et de la soie.

L'acide sulfureux est du petit nombre des acides qui ne transforment pas rapidement le sucre de canne en glucose; on a profité de cette propriété pour prévenir la coloration des sirops pendant la cuite par l'addition d'un millième d'acide sulfureux quand on traite des sucres bruts de mélasse des colonies (Calvert 1855).

Le sulfate de soude peut être employé dans le même but, dans les usines qui ne sont pas munies d'appareils à cuire dans le vide.

Le sulfite de soude, neutre ou acide, sert, sous le nom d'*antichlore*, dans le blanchiment des fibres destinées à la fabrication de la pâte à papier, pour détruire les dernières traces de chlore.

Le sulfite de zinc a été employé pour l'injection des cadavres destinés aux études d'anatomie.

M. Raoul Pictet, de Genève, a fait une heureuse application de la liquéfaction de l'acide sulfureux anhydre pour la production industrielle du froid. Bien que cette application rentre plutôt dans le domaine de la physique, il nous semble impossible de la passer sous silence.

L'acide sulfureux anhydre est préparé pour cet usage en faisant couler un filet mince d'acide sulfurique sur du soufre fondu et porté à la température de 400° dans des cornues de fonte $SO^3,HO + S = 2SO^2 + HO$. L'acide sulfureux dégagé est desséché par de l'acide sulfurique concentré, puis traverse un filtre de coton où il

abandonne le soufre entraîné, puis est dirigé dans un récipient refroidi au-dessous de 10°, où il se condense et passe à l'état liquide. Ce produit est expédié en bouteilles de cuivre : comme à la température de 35° il n'a encore qu'une tension de vapeurs

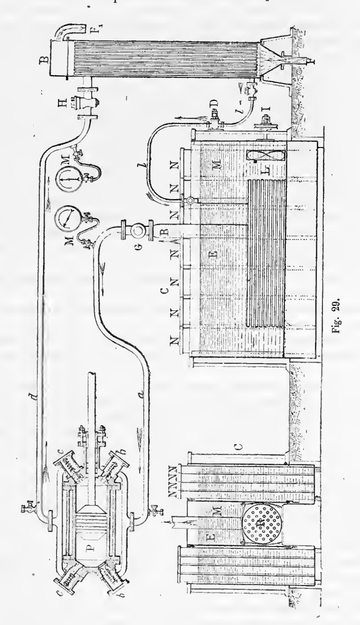


Fig. 29.

de 4 atmosphères, la tare est assez faible. L'acide sulfureux liquide a pour densité 1,45.

La figure 29 indique les dispositions principales de l'appareil où l'on utilise la

chaleur latente de vaporisation de l'acide sulfureux à la production du froid et dont un spécimen figurait à l'exposition universelle de 1878.

En principe, on comprime l'acide sulfureux parfaitement sec à la pression convenable pour le liquéfier, et on lui enlève par un courant d'eau froide la chaleur dégagée par ce travail de condensation, puis on le fait repasser à l'état gazeux dans une autre partie de l'appareil. Pendant sa détente, l'acide sulfureux cède aux corps environnants la chaleur qu'on lui avait communiquée en le comprimant et qui équivaut à 115 calories par kilogramme vaporisé. Par suite, suivant la quantité employée des liquides à refroidir, et suivant la force de la machine, on peut abaisser la température à la limite voulue et se mettre à l'abri des influences climatériques.

A 8° l'acide sulfureux bout sous la pression ordinaire, dans les conditions normales de température entre 2 et 3 atmosphères, à la température de 35°, que l'on observe rarement dans nos climats, vers 4 atmosphères. La pompe de compression n'a donc jamais un grand travail à produire, ce qui met à l'abri des dangers d'explosions et les pertes par les fuites sont par suite très faibles. L'acide sulfureux anhydre est à l'état liquide un lubréfiant excellent pour la fonte et n'exige par suite pas de graissage qui viendrait l'altérer; les changements de température ne finissent pas par altérer la composition de l'acide sulfureux comme cela a lieu pour plusieurs des produits employés dans le même but, enfin l'acide sulfureux n'est pas inflammable comme l'éther, il arrêterait au contraire les incendies.

L'appareil est assez simple : Une pompe à double effet P, directement actionnée par un moteur à vapeur, ou par une transmission puise l'acide sulfureux gazeux dans le dôme R d'un réfrigérant tubulaire en cuivre par un tuyau *a* en cuivre aboutissant par une culotte à deux soupapes d'admission *b*. Le gaz comprimé par le jeu de la pompe soulève les soupapes de refoulement *c c* et est envoyé par le tuyau *d* au condenseur B.

Un courant d'eau froide circule par la double enveloppe du corps de la pompe; la tige et le corps du piston sont creux et refroidis également par un courant d'eau pour absorber la chaleur dégagée par la compression de l'acide sulfureux.

L'acide sulfureux arrive dans le condenseur tubulaire B en cuivre, où il est refroidi par un courant d'eau froide entrant en F et sortant en F_1, et circulant entre les tubes du réfrigérant. Il s'y condense et une fois le robinet D ouvert, il s'échappe par le tuyau *l* pour se rendre au réfrigérant tubulaire R proprement dit, d'où il retourne vaporisé à la pompe P.

Le robinet D sert à déterminer la vitesse de circulation de l'acide sulfureux et par suite la pression exercée dans le condenseur pour déterminer la liquéfaction. Enfin deux manomètres métalliques M permettent de déterminer la pression dans le condenseur et l'appel dans le réfrigérant, appel qui est porté généralement à 50 millimètres de mercure.

Le refroidissement intense déterminé par la vaporisation de l'acide sulfureux porte à une basse température un liquide incongelable (glycérine étendue de 4 parties d'eau, chlorure de calcium, de magnésium, etc.), contenu dans la cuve C. Ce liquide est renouvelé autour du réfrigérant par le mouvement d'une hélice L actionnée par une poulie I.

Quand on veut utiliser le refroidissement ainsi produit à la production de la

glace, on met l'eau à congeler dans des moules plats N plongés dans le bain réfrigérant. On peut aussi faire circuler le liquide refroidi dans des tuyaux qui portent à une basse température les chambres ou caves que l'on veut entretenir à température constante.

D'après les prospectus de la maison B. Pictet, les machines réfrigérantes exigent les consommations suivantes de force motrice et d'eau froide pour une production de glace donnée, ou pour une absorption donnée de calories :

Production à l'heure. { Kilogr. de glace.	15	25	50	100	150	200	250	350	500	750	1.000	1.500
Production à l'heure. { calories négatives	1.500	2.500	5.000	10.000	15.000	20.000	25.000	35.000	50.000	75.000	100.000	150.000
Force motrice en chevaux du cylindre de compression comptée sur l'arbre du moteur direct. L'eau de condensation étant à 15°.	1,75	2	3,75	6	9	11,5	14	20,5	28	40	55	80
Eau de condensation en mètres cubes par heure (supposée à 15°).........	0,5	0,75	1,5	3	4,5	6	7,5	9	15	22	30	45

Ces appareils réfrigérants s'appliquent principalement à la fabrication de la glace pour les usages domestiques et industriels ou pour l'entretien de lacs de patinage, à l'entretien de basse température dans les caves des brasseurs, pour la fermentation basse de la bière et pour le refroidissement des moûts, pour le démoulage du chocolat, et l'extraction des corps gras solides dissous dans l'oléine de pression.

Applications des hyposulfites. — Une des principales applications de l'hyposulfite de soude consiste dans sa propriété de dissoudre le chlorure d'argent en formant un hyposulfite double soluble, ce qui le fait employer en photographie et dans l'extraction de l'argent.

Il est également utilisé comme antichlore dans la fabrication du papier. On l'emploie aussi dans le blanchiment comme source d'acide sulfureux sous l'action de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique.

L'hyposulfite de chaux est utilisé en quantités considérables pour préparer le vermillon d'antimoine, sulfure d'antimoine à belle coloration rouge obtenu par la réaction d'une dissolution de protochlorure d'antimoine sur l'hyposulfite de chaux. Il se forme un précipité d'abord blanc, qui rougit par degrés : ce précipité est inaltérable à l'air, à la lumière et aux émanations sulfureuses.

BIBLIOGRAPHIE.

Knapp. — Chimie technologique. — Traduction Debize et Mérijot.
Payen. — Précis de chimie industrielle.

ACIDE SULFURIQUE

La fabrication de l'acide sulfurique, pratiquée par les alchimistes dès le huitième siècle, resta encore plusieurs centaines d'années dans l'enfance[1]. En réalité, elle n'entra dans sa phase industrielle que vers la première moitié du dix-huitième siècle.

Les renseignements sur les débuts de cette industrie manquent presque complètement. On sait seulement qu'à l'origine on fabriquait l'acide sulfurique par la décomposition du vitriol vert sous l'action de la chaleur, comme l'avaient fait les anciens alchimistes. Plus tard, on recourut, comme Basile Valentin, à la combustion du soufre dans des vases humides. Ce procédé (perfectionné à ce que l'on croit par Cornelius Drebbel) fut introduit en Angleterre où le droguiste Ward fonda la première fabrique importante à Richmond, près de Londres, en 1740.

Les appareils de Ward consistaient en grands récipients de verre cubant jusqu'à 300 litres, et disposés par batteries dans des bains de sable : ces vases étaient munis d'une tubulure horizontale, où l'on déposait sur un têt une capsule de fer chauffée au rouge et chargée d'un mélange de soufre et de salpêtre; la charge faite on fermait la tubulure et on laissait s'achever la combustion. De l'eau versée au fond des récipients se chargeait de l'acide formé et on répétait l'opération jusqu'à ce que le liquide ainsi obtenu fût assez riche pour être concentré dans des cornues en verre.

Malgré son imperfection, la méthode de Ward produisit une révolution dans cette branche de l'industrie, et l'*huile de vitriol* qui coûtait environ 100 francs le kilogr., tomba à 5 fr. 75.

Les vases en verre de Ward ne tardèrent pas à être abandonnés pour être remplacés par des appareils en plomb; mais il y avait loin encore de ces appareils primitifs aux vastes chambres employées par l'industrie moderne. Le docteur Rœbuck qui paraît en avoir le premier installé (à Prestonpans en Écosse) se servait d'abord de vases de 6 pieds de surface, où l'on introduisait, par une porte, un petit wagonnet chargé du mélange de soufre et de salpêtre (1746). La nouvelle

1. L'arabe Geber le préparait par la distillation sèche de l'alun ou du vitriol vert, d'où son nom de *spiritus vitrioli romani*. Plus tard Basile Valentin, dans son *currus triumphalis antimonii*, décrit la fabrication d'un liquide dissolvant les métaux obtenu par combustion d'un mélange de soufre et de salpêtre : mais il tenait pour différents les acides obtenus par ces deux procédés. C'est Libavius en 1595 qui en démontra l'identité.

industrie prit un essor assez rapide en Angleterre; ce pays en garda pendant plusieurs années le monopole.

C'est en 1766 seulement que cette fabrication fut introduite en France, à Rouen, par Holker; huit ans après, elle y reçut un important perfectionnement, La Follie ayant imaginé d'envoyer de la vapeur d'eau dans les chambres pendant la combustion du soufre.

En 1793 Clément et Desormes indiquèrent le rôle que joue l'oxygène de l'air dans la production de l'acide sulfurique, et montrèrent qu'on peut réduire de beaucoup la quantité de salpêtre nécessaire, en faisant passer un courant continu d'air dans les chambres.

En 1834, on installa à Rouen la fabrication continue de l'acide, avec plusieurs grandes chambres communicantes. Aussitôt le rendement augmenta; jusque-là 100 parties de soufre ne donnaient au maximum que 150 parties d'acide monohydraté; du même coup la consommation de nitrate fut considérablement diminuée. En 1835, Gay-Lussac installa à l'usine de Chauny le premier appareil qui porte son nom, et parvint à réduire encore dans une très forte proportion les pertes de produits nitreux.

Jusqu'à cette époque, le soufre de Sicile était exclusivement employé à la fabrication de l'acide sulfurique; mais en 1838 le monopole du commerce d'exportation du soufre, qui antérieurement était libre, fut concédé par le gouvernement napolitain à la maison Taix et Cie de Marseille, et le prix de cette matière première s'éleva immédiatement de 12 fr. 50 à 35 francs par 100 kilog. Cette hausse subite détermina les fabricants d'acide sulfurique à substituer au soufre les sulfures métalliques, tels que les *pyrites*. Des essais avaient déjà été tentés dans cette voie. En 1835, Perret avait réussi à brûler les pyrites, d'autres suivirent bientôt son exemple, et l'emploi des pyrites, loin de disparaître avec le monopole du soufre, prit de jour en jour une plus grande extension; si bien qu'aujourd'hui la majeure partie des usines emploient exclusivement comme matière première les sulfures métalliques. On s'attacha de plus en plus à améliorer le grillage de ces matières au point de vue de l'extraction de l'acide sulfureux, et on arrive aujourd'hui à les brûler assez complètement pour utiliser les pyrites de fer grillées comme minerai de fer.

Enfin citons parmi les perfectionnements récemment apportés, la tour de concentration établie par Glover dans une usine de Newcastle en 1861, et dont l'emploi s'est rapidement étendu dans la plupart des fabriques de l'Angleterre et du continent.

De nombreux procédés ont été proposés pour fabriquer l'acide sulfurique en partant d'autres matières premières : nous passerons en revue, plus loin, les principaux; mais tout d'abord nous étudierons avec détail le seul qui soit jusqu'ici employé dans l'industrie.

L'acide sulfurique se présente dans le commerce sous trois états différents. L'un, de beaucoup le plus important, est l'acide dit *anglais*, dont la densité varie de 1,56 à 1,84 (52° à 66° B); un autre, dont la consommation est infiniment moindre, est l'acide fumant, dit acide de Nordhausen, dont la densité varie de 1,89 à 1,90; enfin, depuis quelques années, on prépare un acide sulfurique encore plus riche en anhydride (contenant jusqu'à 90 pour 100 d'anhydride) et qui se présente sous forme solide.

Avant d'entrer dans les détails de la fabrication, nous rappellerons rapidement les principes généraux sur lesquels elle repose.

ACIDE SULFURIQUE ANGLAIS. — PRINCIPES GÉNÉRAUX DE SA FABRICATION.

L'acide sulfurique monohydraté est constitué par la combinaison d'un équivalent de soufre, de trois équivalents d'oxygène et d'un équivalent d'eau.

L'oxygène est puisé tout entier dans l'atmosphère. L'eau est fournie sous forme de vapeur[1], mais en quantité beaucoup plus considérable que celle qui serait nécessaire à la formation de l'acide monohydraté; aussi l'acide que l'on retire des chambres est étendu et marque de 52,5 à 53°B.

Dans la combustion du soufre à l'air, qui commence un peu en dessous de 300°, et continue sous l'influence d'un courant d'air convenablement réglé, ce soufre se combine avec deux équivalents d'oxygène pour donner l'acide sulfureux SO^2, qui est gazeux à la température ordinaire. Un grand nombre de sulfures ou pyrites, et, en première ligne, le bisulfure de fer, portés à une température convenable dans des fours spéciaux, traversés par un courant d'air réglé, brûlent également et leur combustion s'entretient d'elle-même. Le soufre de ces sulfures est éliminé plus ou moins complètement et transformé en acide sulfureux, tandis que le métal s'oxyde. Dans les deux cas, il se produit un peu d'acide sulfurique anhydre.

Pour se transformer en acide sulfurique, l'acide sulfureux a besoin de fixer encore un équivalent d'oxygène. Nous avons déjà vu que, dans l'air humide, cette réaction se produit spontanément; mais elle demande, pour être complète, un temps si long qu'on ne peut en faire la base d'une fabrication. Elle devient plus rapide sous l'influence de certains corps qui agissent par leur porosité, ou encore par leurs propriétés oxydantes.

On peut déterminer la combinaison de l'acide sulfureux avec l'oxygène en mettant ces deux gaz en présence l'un de l'autre au contact d'un corps poreux, tel que l'argile calcinée, la pierre ponce, des oxydes de chrôme, de fer ou de cuivre, en aidant la réaction par une élévation de température; mais ces corps n'ont pas une action suffisamment énergique pour être employés dans la pratique. Le platine seul présente une attraction suffisamment puissante sur les gaz, pour qu'on ait songé à l'utiliser, malgré son prix élevé, à la fabrication de l'acide sulfurique, ainsi que nous le verrons plus loin à propos de l'acide fumant.

Dans la pratique, on se trouve obligé de recourir à l'intervention d'un agent oxydant qui est toujours un des composés oxygénés supérieurs de l'azote. Ceux-ci, en présence de l'acide sulfureux, lui cèdent une portion de leur oxygène, et sont réduits à l'état d'oxydes inférieurs, lesquels fixent de nouveau de l'oxygène, qu'ils abandonnent encore à l'acide sulfureux (Clément et Désormes). C'est donc bien l'oxygène atmosphérique qui, par voie indirecte, est utilisé dans cette fabrication pour faire passer le soufre à l'état d'acide sulfurique. Cette action peut se prolonger indéfiniment, avec une perte minime de produits nitreux, pourvu toutefois que certaines conditions soient remplies. Ainsi il faut que la température soit comprise

1. Dans quelques usines anglaises on emploie aussi l'eau pulvérisée.

entre 40 et 60°, et qu'il y ait une quantité de vapeur d'eau convenable dans le mélange gazeux.

Nous venons de voir que la transformation en acide sulfurique anglais du soufre, quelle que soit son origine, comporte deux phases : 1° combustion du soufre et production d'acide sulfureux, 2° oxydation de l'acide sulfureux qui se convertit en acide sulfurique hydraté.

La première opération est la plus simple, et d'une réalisation facile. Avec des appareils appropriés, la combustion du soufre natif ou des pyrites est presque aussi aisée que celle de la houille.

La deuxième opération est plus délicate, elle repose sur des réactions plus complexes, et exige des installations coûteuses, entraînant un entretien considérable.

Les corps qui réagissent sont tous à l'état gazeux; ils occupent donc, par rapport au produit définitif, un volume énorme, d'autant plus grand que, l'oxygène nécessaire étant emprunté à l'air atmosphérique, les appareils sont traversés par tout l'azote qui l'accompagne, et qui forme, comme on sait, 79 pour 100 du volume de l'air. Ce volume énorme d'azote dilue les gaz réagissant et retarde leur action. Quand on emploie les pyrites, il est encore plus considérable, puisque outre l'air nécessaire à la transformation complète du soufre en acide sulfurique, il faut encore l'air nécessaire à l'oxydation du métal qui l'accompagne.

Nous verrons, du reste, plus loin, comment on peut calculer approximativement le volume de gaz qui correspond à une production donnée d'acide.

D'autre part, la transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique est loin d'être instantanée. Elle résulte, comme nous l'avons vu, de l'action du bioxyde d'azote qui transporte l'oxygène atmosphérique sur l'acide sulfureux. Or, avec les quantités de produits nitreux employés dans la pratique, on peut compter que le bioxyde d'azote doit s'oxyder et se réduire une cinquantaine de fois, pour oxyder complètement l'acide sulfureux[1]. Cette double réaction exige des heures entières, il faut donc, dans l'établissement des chambres de plomb, tenir compte non seulement du volume initial des gaz réagissants, mais encore du temps nécessaire à leur transformation. Cette considération amène à admettre, comme minimum, une capacité de 500 litres pour une production de 1 kilog. d'acide par 24 heures, quand on emploie les pyrites comme matière première.

MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

SOUFRE ET PYRITES.

On emploie pour produire l'acide sulfureux soit le soufre, soit certains sulfures métalliques naturels, et notamment la pyrite de fer.

Le soufre donne un acide pur, tandis que la pyrite amène toujours du fer et souvent de l'arsenic, du sélénium, etc. ; enfin la manipulation du soufre est plus facile.

1. Il est clair que ceci n'est qu'une image, car le phénomène est continu et ne se passe pas par phases séparées et successives, comme on pourrait le conclure de la phrase ci-dessus : il est probable que les deux phases d'oxydation et de réduction ont lieu simultanément en des points différents des chambres suivant les proportions de gaz en présence.

L'acide sulfurique au soufre, par suite de sa pureté plus grande, est préférable pour la fabrication de l'acide concentré, au moins quand il est destiné à certains usages. Celui qu'on obtient avec les pyrites est bien inférieur au point de vue de la pureté, mais convient parfaitement cependant pour la préparation des principaux produits formant la base de la grande industrie chimique, tels que le sulfate de soude, les superphosphates, etc.

Soufre brut. — Lorsqu'on fait usage du soufre, on emploie généralement celui de Sicile : en Autriche on fait également usage de soufre venant des environs de Cracovie. Il est probable qu'aux États-Unis d'Amérique, on utilise en partie celui qui provient des grands gisements situés dans le district de Humboldt.

Le soufre brut de Sicile est livré au commerce sous trois qualités différentes. On emploie généralement pour la fabrication de l'acide sulfurique la troisième qualité, la moins pure, présentant une coloration brunâtre, et renfermant une quantité sensible de poussières.

La seule épreuve à faire subir au soufre dans les usines consiste à brûler un échantillon de quelques grammes, et à déterminer le taux des cendres qui ne dépasse généralement pas 2 pour 100.

Soufre provenant de l'épuration du gaz. — La houille employée à la fabrication du gaz est toujours plus ou moins pyriteuse, et le soufre, qu'elle contient, passe, en majeure partie, dans le gaz sous forme d'hydrogène sulfuré. Pour séparer ce composé, on fait traverser au gaz des caisses d'épuration chargées du mélange de Laming (mélange de sciure de bois, et de sesquioxyde de fer hydraté, ou de sulfate de fer); l'hydrogène sulfuré est absorbé et donne du soufre et du sulfure de fer; la formule suivante représente cette réaction : $Fe^2O^3, HO + 3HS = 2FeS + S + 4HO$; le sulfure, exposé à l'air s'oxyde : $2FeS + 3O + HO = Fe^2O^3, HO + 2S$; le soufre est remis en liberté, et la matière peut être utilisée pour une nouvelle opération. Elle va ainsi s'enrichissant en soufre. Après avoir servi 30 ou 40 fois elle arrive à en contenir de 40 à 65 pour 100 et devient impropre à l'épuration du gaz; mais, par contre constitue un bon minerai de soufre. Avant de l'utiliser à la fabrication de l'acide sulfurique, on commence par l'épuiser par l'eau pour en extraire les produits ammoniacaux et les sulfocyanures qui ont une assez grande valeur, puis la matière desséchée est brûlée dans des fours à étages.

La houille contenant environ 1 pour 100 de soufre, on conçoit que les usines à gaz d'une grande ville comme Paris ou Londres pourraient livrer à la fabrication de l'acide sulfurique une quantité de soufre très importante.

Pyrites. — La pyrite dont on se sert dans l'industrie est un bisulfure de fer FeS^2, mélangé d'une proportion plus ou moins grande d'autres sulfures, pyrite de cuivre, cuivre panaché, blende, galène, etc., et de quelques autres minéraux comme le quartz.

La pyrite de fer se présente sous deux formes principales : la pyrite cubique ou pyrite *jaune* se trouve généralement en filons dans les roches ignées. Elle ne s'effleurit pas à l'air; sa densité varie de 4,9 à 5,1, elle est ordinairement arsénicale.

La pyrite prismatique ou pyrite *blanche* existe le plus souvent à l'état de dépôts

dans les terrains sédimentaires. Elle est d'une teinte blanchâtre tirant sur le gris : sa densité est un peu plus faible que celle de la pyrite jaune (4,65 à 4,9) : elle se recouvre à l'air d'efflorescences blanchâtres constituées par de petits cristaux de sulfate ferreux, imprégnés d'acide sulfurique.

A côté de ces deux combinaisons du soufre avec le fer, on rencontre encore la pyrite magnétique Fe^7S^8.

La pyrite cuivreuse ou *chalkopyrite* $FeCuS^2$ se rencontre assez rarement à l'état pur; sous cette forme elle contient :

Fer.	30,53
Cuivre	34,58
Soufre	34,88
	99,999

Le plus souvent elle est mélangée à la pyrite ordinaire dont elle rehausse l'éclat. Elle se trouve généralement en masses cristallines; contenant rarement plus de 4 pour 100 de cuivre.

Chauffé au contact de l'air, le bisulfure de fer se transforme en sulfate basique, si la température est peu élevée, en oxyde rouge si elle atteint un degré convenable (Berzélius), et dans les deux cas, dégage abondamment de l'acide sulfureux. En outre on observe, pendant toute la durée de la réaction, des fumées blanches qui indiquent la présence d'acide sulfurique anhydre. Cet acide provient de la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène atmosphérique déterminée par le contact de ces gaz avec l'oxyde de fer chauffé (Scheurer-Kestner.)

Pyrites d'Angleterre. — Quand l'emploi des pyrites commença à entrer dans le domaine de la pratique, les usines anglaises n'utilisaient d'abord que des pyrites indigènes : mais ces pyrites sont généralement pauvres : celles de Cornouailles ont une teneur en soufre d'environ 27 à 30 pour 100, par contre elles contiennent de 1 à 4 pour 100 de cuivre : mais c'étaient surtout les pyrites très abondantes du comté de Wicklow, en Irlande, qui étaient employées, leur teneur en soufre varie de 34 à 40 pour 100. Cette pyrite est très dure, et difficile à tenir en feu. Actuellement les usines anglaises y ont à peu près toutes renoncé, sauf celles qui sont dans le voisinage des mines. La pyrite indigène n'entre plus guère que pour un dixième dans la consommation. On utilise aussi les pyrites provenant du lavage des houilles; elles sont généralement très riches quand on les a bien triées; mais on les réserve spécialement pour l'allumage des fours, ou bien encore pour réchauffer ceux-ci quand ils prennent une allure froide. C'est en Espagne et en Portugal que s'approvisionnent principalement les fabricants anglais.

Pyrites de Suède et de Norwège. — En Suède, il n'y a guère qu'à Fahlun que l'on trouve des filons considérables de pyrite : elle contient de 45 à 48 pour 100 de soufre et est cuivreuse.

La Norwège est plus abondamment fournie : les gisements sont généralement exploités par des maisons anglaises. La pyrite de Norwège est ordinairement très dure, assez pauvre en cuivre, mais généralement riche en soufre.

Pyrites de la Belgique et des provinces rhénanes. — On trouve en Belgique de la pyrite dans les terrains carbonifères, elle est assez friable : dans les provinces de Liège et de Namur on en exploite accessoirement dans les gisements de plomb et de zinc. La teneur en soufre varie de 45 à 50 pour 100.

En Allemagne, le gisement le plus important est celui de Meggen, district de Siegen, en Westphalie, découvert en 1852. Il court le long de la rivière de la Lenne, sur une longueur d'environ 4 kilomètres : il a une puissance de $1^m,50$ à 3 mètres. La pyrite est en masses compactes ou en rognons, brûle facilement, mais le zinc qu'elle contient l'empêche de céder tout son soufre : elle est peu arsénicale. Sa teneur en soufre est d'environ 45 à 47 pour 100.

Dans la même province, près de Schwelin, existe un autre gisement très important : le minerai est principalement en poussière, accompagné d'une gangue d'argile dont on le débarrasse par un lavage : il est peu arsenical, et contient environ 40 pour 100 de soufre.

Pyrites d'Espagne et de Portugal. — Les mines de pyrite de fer les plus considérables d'Europe sont en Espagne et dans le Portugal. Elles occupent une bande d'environ 170 kilomètres de longueur sur 20 à 30 de largeur parallèlement à la Sierra Morena dans la province de Huelva et la sierra de Tharsis (Espagne) et dans l'Alentejo (Portugal), où elles ont été reconnues jusqu'à la mer.

Les pyrites se présentent sous forme d'amas lenticulaires, d'une longueur de 300 à 500 mètres, sur une épaisseur de 40 à 60 mètres. Les roches encaissantes sont des schistes métamorphiques, et on trouve les gisements au voisinage des points où les granites et les porphyres ont refoulé les schistes. Tantôt le minerai indécomposé affleure la surface, tantôt il est décomposé jusqu'à une profondeur de 10, 20 ou 100 mètres. En certains points, le minerai est totalement dépourvu de cohésion; en d'autres, il est tellement dur qu'il faut l'exploiter à la poudre.

Ces gisements ont été déjà exploités par les Romains, et même par les Phéniciens qui en retiraient du cuivre : mais les anciens n'attaquaient que de petites veines verticales répandues dans la masse, et qui contiennent environ 10 pour 100 de cuivre, et exceptionnellement jusqu'à 40 pour 100.

Les pyrites d'Espagne sont à peu près exemptes d'arsenic, elles renferment de 2 à 4 pour 100 de quartz, celles qu'on expédie en Angleterre contiennent de 3 à 4,5 pour 100 de cuivre, et 45 à 50 pour 100 de soufre.

Ces gisements sont entre les mains de quelques compagnies anglaises, dont la plus importante est celle de Rio-Tinto.

L'Italie, si riche en soufre natif, ne fournit pour ainsi dire pas de pyrites.

Pyrites de France. — En France les gisements les plus importants forment deux groupes : celui du Rhône et celui du Midi (Gard et Ardèche.)

Le groupe du Rhône existe dans les gneis et les granites, associés à des schistes siluriens. Il est orienté dans la direction S. S. O. au N. N. E. Il se divise en deux bandes occupant une largeur de 6 à 8 kilomètres, et qui s'étendent parallèlement sur les deux rives de la Brevenne, un des derniers affluents de la Saône.

Le gisement de la rive gauche porte le nom de *gisement de Chessy*, il est long d'environ 10 kilomètres, il a une puissance de quelques mètres. Il fournissait autre-

fois une pyrite titrant de 4 à 5 pour 100 de cuivre, associée à des dépôts de carbonate et d'oxydule de cuivre. Ces derniers dépôts sont épuisés, et depuis le gisement est à peu près abandonné. La pyrite est très cristalline, très friable, et d'un jaune brillant.

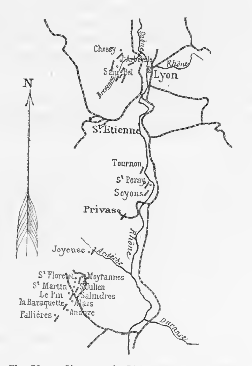


Fig. 30. — Gisements du Rhône et de l'Ardèche.

ANALYSE DES PYRITES DE CHESSY.

	Roche.	Poussière.
Soufre	47,34	48,57
Fer	41,72	43,20
Cuivre	0,05	traces.
Arsenic	0,02	traces sensibles.
Gangue insoluble dans les acides	10,79	4,71
Humidité	0,08	3,52
	100,00	100,00

Le gisement de la rive droite porte le nom de *gisement de Sain-bel ou de Sourcieux.* Il a sensiblement la même longueur que le précédent, mais est coupé en deux par un barrage granitique; au sud de ce barrage, où se concentre l'exploitation, il est encore subdivisé en deux branches distantes d'une centaine de mètres, se dirigeant l'une vers Sourcieux au nord, l'autre vers Chevenay au sud.

Dans la partie nord, existent plusieurs filons, dont un cuivreux, et une masse

assez considérable, *la masse du Pigeonnier* d'une puissance de 20 mètres environ, à 55 mètres du sol. La pyrite y est compacte, moyennement friable.

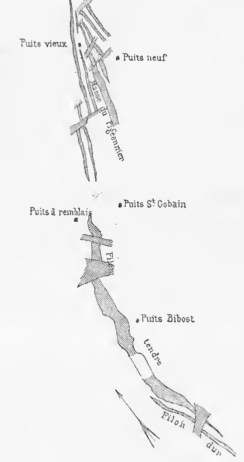


Fig. 30 *bis*. — Gisements de Sain-bel : coupe à 225m au-dessus de la mer.

PYRITES DE SAIN-BEL.

	Filon non cuivreux.	Filon cuivreux.	Masse du Pigeonnier.		
Soufre	46,62	37,89	47,1	—	47,98
Fer.	39,07	29,92	40,5	—	41,11
Cuivre	»	4,61	»	—	»
Zinc	»	6,36	»	—	»
Gangue insol. dans les acides.	13,92	21,55	12,4	—	10,78
Arsenic	0,05	0,06	traces	—	traces
Humidité	0,17	0,09	»	—	0,20
	99,83	100,18	100,00	—	100,07

La gangue consiste principalement en sulfate de baryte avec un peu de silice.

La partie sud est de beaucoup la plus importante, elle est exploitée par le puits Bibost. Elle fournit un minerai très riche et en masses vertes à reflets jaunâtres, si friable qu'il y a presque autant de poussière que de roche.

PYRITE DE LA MASSE BIBOST (SAIN-BEL.)

	Premier étage 50m du sol.	Troisième étage 115m du sol.
Soufre.	53,89	52,49
Fer	46,46	46,43
Arsenic	traces très faibles	traces très faibles.
Gangue insoluble dans les acides. . .	0,37	0,90
Humidité	0,04	0,04
	99,96	99,86

La gangue consiste presque exclusivement en silice.

La concession des gisements du Rhône appartient à la compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey.

Dans le groupe du Midi, la pyrite forme des gisements beaucoup plus nombreux, mais moins importants que dans le groupe du Rhône. Elle constitue des amas ou des filons dans le lias, le trias, et l'oolithe inférieure.

Ces gisements suivent la direction S. O. N. E., presque dans le prolongement de ceux du Rhône. Le plus important du groupe constitue la mine de Saint-Julien-de-Valgalgues, appartenant à MM. Péchiney et Cie, il alimente la majeure partie des usines du Midi.

PYRITES DE SAINT-JULIEN (GROUPE DU GARD).

	Affleurements.		2e niveau à 32 mètres du sol.	3e niveau à 50 mètres du sol.	Niveau inférieur à 87 mètres du sol.
	Extra belle.	Menue.			
Soufre.	49,11	41,95	44,13	42,87	41,13
Fer	45,24	38,46	38,24	37,94	36,85
Arsenic	0,11	0,15	5,05	0,10	0,08
Carbonate de chaux . . .	2,55	»	5,52	2,86	9,99
Carbonate de magnésie. .	traces	»	traces	traces	0,08
Sulfate de chaux	»	1,58	»	»	»
Fluorure de calcium. . .	1,09	traces	traces	traces	traces
Gangue insol. dans les acides.	2,48	8,20	10,20	13,19	11,23
Oxygène en excès	»	5,55	»	1,40	0,58
Humidité	1,35	3,90	1,74	1,59	0,57
	99,95	99,86	99,88	99,95	100,01

Dans l'Ardèche, où se prolonge ce groupe, le seul gisement exploité est celui de Soyons, qui appartient également à MM. Péchiney et Cie. Il forme des amas stratifiés

au faîte d'un banc de dolomie, dont il est séparé par une couche marneuse. La pyrite est grise ou noirâtre, elle présente une cristallisation rayonnée tout à fait caractéristique ; elle fait feu au briquet.

PYRITE DE SOYONS (ARDÈCHE).

Soufre	43,94 à	49,68
Fer	39,15	43,04
Zinc	»	0,12
Antimoine	»	0,47
Arsenic	0,16	0,39
Sulfate de chaux	»	1,67
Fluorure de calcium	traces	0,63
Gangue insol. dans les acides	4,15	11,76
Oxygène en excès	»	1,02
Humidité	0,86	4,58

Outre ces deux grands groupes, la France possède quelques gisements sans importance en Savoie, dans l'Isère, l'Aude et l'Allier. En Champagne, on trouve de la pyrite blanche titrant de 45 à 47 pour 100 de soufre. Citons encore les pyrites des houillères du Creuzot, de Mons et de Saint-Etienne.

Les renseignements précédents, ainsi que la carte ci-jointe, fig. 30, sont empruntés au travail de MM. Girard et Morin. (Annales de chimie et de physique.)

Sulfures divers. La métallurgie recourt au grillage de certains sulfures naturels (blende, galène, etc.), ainsi que des mattes de cuivre et de plomb. Cette opération détermine le dégagement de quantités considérables d'acide sulfureux, au grand détriment de la végétation des terrains voisins. Les ravages produits ainsi s'étendent parfois dans un rayon très grand, et les industriels, obligés d'indemniser leurs voisins, sont grevés de frais considérables. Actuellement, on s'attache à condenser ces fumées, principalement composées d'acide sulfureux, et on les utilise à la production d'acide sulfurique, de sorte que la fabrication de ce corps a changé sur plusieurs points en une source de bénéfices, ce qui était autrefois l'origine de procès et d'indemnités vraiment ruineuses. Dans le seul pays de Galles, où l'industrie du cuivre est très répandue, on perdait ainsi plus de 50,000 tonnes de soufre par an. Le problème présentait, il est vrai, de grandes difficultés, car les minerais, généralement très pauvres, brûlent difficilement et fournissent du gaz où l'acide sulfureux est très dilué, ce qui est un grand inconvénient pour la marche des chambres.

RENDEMENT DES PYRITES. — AVANTAGES ET INCONVÉNIENTS DES PYRITES COMPARÉES AU SOUFRE.

A côté de la teneur totale en soufre des pyrites, il est essentiel de déterminer quelle est la quantité de ce corps réellement utilisable dans chaque cas. En effet, les frais de transport, de broyage et de manipulation sont les mêmes pour une pyrite à grand rendement et pour une pyrite pauvre. Dans aucun cas, on ne

peut éliminer complètement le soufre d'une pyrite et le faire passer à l'état d'acide sulfureux. En effet, au fur et à mesure que l'opération s'avance, l'action de l'oxygène devient de plus en plus lente, et il arrive un moment où le dégagement d'acide sulfureux est trop peu rapide pour se prêter à une utilisation industrielle. Il y a d'ailleurs des cas où ce serait une faute de chercher à extraire tout le soufre du minerai. Ainsi, lorsque le résidu du grillage doit être utilisé dans la métallurgie, comme lorsqu'il s'agit de la pyrite de cuivre, on doit y laisser assez de soufre pour que le cuivre, après fusion, soit tout entier à l'état de sulfure.

Quand on compare deux pyrites au point de vue de leur rendement, il faut aussi porter son attention sur la nature de la gangue, et sur les autres impuretés qui accompagnent le sulfure de fer. En effet, sauf le cuivre qui augmente la valeur de la pyrite quand celle-ci en contient plus de 1 pour 100, les autres impuretés sont nuisibles : le zinc et le plomb forment, en effet, des sulfates indécomposables qui retiennent du soufre ; le carbonate de chaux agit de même en se transformant en sulfate de chaux [1] ; le fluorure de calcium dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque les carneaux et peut-être même le plomb des chambres ; l'arsenic expose parfois à des frais de purification onéreux et peut, s'il est abondant, déterminer l'obstruction des conduits, par suite de condensations d'acide arsénieux ; enfin, la gangue elle-même peut exercer une influence fâcheuse en déterminant la fusibilité du minerai, ou en décrépitant violemment et réduisant le minerai en poussière dans le four. Il faut également tenir compte de la nature de la pyrite : celle qui s'effleurit facilement passe en partie à l'état de sulfate de fer, quand on la laisse séjourner à l'air humide ; ce sulfate se décompose dans les fours et dégage de l'acide sulfurique, qui se condense dans les carneaux et les détériore.

Si l'on se place au point de vue du prix des matières premières, l'avantage est certainement aux pyrites sur le soufre, même si l'on ne tient pas compte de la valeur des résidus, valeur souvent assez considérable, surtout dans le cas des pyrites cuivreuses, et qui n'est pas à dédaigner même pour la pyrite de fer quand, par l'emploi de fours appropriés, on la prive de son soufre de façon à la rendre utilisable dans la métallurgie du fer.

Mais, à côté de cette économie, il faut bien reconnaître que l'emploi des pyrites est la source d'un assez grand nombre d'inconvénients.

Les fours à pyrites sont plus coûteux que les fours à soufre, d'une manipulation et d'un réglage plus difficiles.

L'acide au soufre ne reçoit aucune impureté de la matière première, tandis que les pyrites y introduisent souvent de l'arsenic, et toujours du fer et d'autres matières entraînées mécaniquement.

Un des inconvénients les plus sérieux consiste en ce que la quantité d'azote introduite dans les chambres est beaucoup plus considérable, à production égale, puisque, outre l'air nécessaire à la transformation du soufre en acide sulfureux, il faut encore faire passer dans les fours l'air nécessaire à l'oxydation du métal combiné au soufre. Nous verrons plus loin que les gaz produits par les fours à un volume pyrite occupent environ 1,5 fois plus grand que ceux qui proviennent des

1. Pour cette raison les pyrites du groupe du Midi ont, à richesse égale, une valeur toujours inférieure à celle des pyrites du groupe du Rhône.

fours à soufre pour le même poids d'acide sulfureux. Par suite, afin de laisser aux réactions le même temps pour s'accomplir, il faut construire des chambres plus grandes d'environ un tiers dans un cas que dans l'autre.

Enfin la durée des appareils paraît être moindre, quand on travaille avec les pyrites que quand on emploie le soufre.

Pour toutes ces raisons, quelques usines du Midi ont rallumé des fours à soufre depuis que le prix de cette matière première a baissé.

ACIDE NITRIQUE ET SES DERIVÉS.

La matière première qui fournit l'acide nitrique, ou les produits nitreux est le nitrate de soude du Chili. Mais depuis longtemps on a renoncé au procédé primitif employé lorsqu'on fabriquait l'acide sulfurique dans une chambre de plomb unique et qui consistait à introduire dans cette chambre un mélange enflammé de 100 parties de soufre avec 8 à 12 parties de salpêtre ; dans ces conditions une partie de l'acide nitrique est réduit à l'état d'azote et définitivement perdu.

Actuellement le nitrate de soude est décomposé par l'acide sulfurique, soit à part pour fournir de l'acide nitrique que l'on introduit ultérieurement dans les chambres, soit dans les fours même où se produit l'acide sulfureux, et les vapeurs nitreuses sont dirigées avec ce dernier gaz dans les appareils de fabrication.

En dehors de ces deux méthodes, on peut utiliser dans la préparation de l'acide sulfurique l'acide nitrique d'autres sources. C'est ainsi que, dans les usines pourvues de tours de Glover, on peut faire passer dans ces tours, avec l'acide sulfurique nitreux provenant des appareils de Gay-Lussac, des liqueurs acides formées principalement d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique produites dans la fabrication des matières colorantes dérivées de la houille.

Procédé de Dunlop. — Dans l'usine Tennant de Glascow on a obtenu des résultats satisfaisants du procédé Dunlop, qui consiste à décomposer par l'acide sulfurique un mélange de chlorure de sodium et de nitrate de soude. Les produits de la décomposition sont complexes; cependant, au point de vue du résultat final, on peut les considérer comme constitués d'une part par du sulfate de soude, d'autre part par de l'acide azoteux et du chlore. On sépare ces deux derniers corps, en faisant traverser au mélange une colonne parcourue par de l'acide sulfurique à 62° B. L'acide nitreux est absorbé, tandis que le chlore est utilisé plus loin à la fabrication du chlorure de chaux. La dissolution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique est introduite en filets minces dans les chambres de plomb, avec un peu d'eau chaude. Dès que la liqueur se trouve étendue, l'acide nitreux se dégage.

Nous avons déjà vu le rôle joué par les produits nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique. Théoriquement la même quantité de ces composés pourrait indéfiniment suffire à l'oxydation de l'acide sulfureux, mais pratiquement il n'en est pas ainsi. En effet, d'une part, il y a toujours de petites pertes dues à la formation d'un peu de protoxyde d'azote, à l'entraînement de produits nitreux par l'acide sulfurique; d'autre part, l'azote et l'air atmosphérique en excès, qui sortent des chambres, sont forcément chargés de produits nitreux. Dans les quelques usines qui ne sont pas

encore pourvues d'appareils de Gay-Lussac, ces produits sont perdus; dans les autres, l'acide sulfurique chargé de produits nitreux qui sort de ces appareils est envoyé soit aux chambres, soit à la tour de Glover, et réintroduit ainsi dans la circulation la majeure partie des produits nitreux entraînés hors des chambres.

VAPEUR D'EAU.

Depuis Davy, on sait que les gaz nécessaires à la fabrication de l'acide sulfurique ne réagiraient pas s'ils étaient absolument secs. Il faut donc introduire de l'eau dans les chambres de plomb. Presque partout l'eau est fournie à l'état de vapeur, sous une pression variant de $^1/_{10}$ à $^1/_2$ atmosphère. Cette vapeur a en outre l'avantage de mélanger les gaz, et d'entretenir une température convenable dans les chambres.

Théoriquement 1 kilogr. de soufre fournit 2 kilogr. d'acide sulfureux, qui ont besoin de 0,5 kilogr. d'oxygène, et 0,56 d'eau pour fournir $3^k,06$ d'acide monohydraté. Mais pratiquement on a été amené à fabriquer dans les chambres de l'acide ne pesant que 52° à 53° B, qui ne contient que 70 pour 100 d'acide monohydraté. De plus comme les gaz qui s'échappent sortent chargés de vapeur d'eau, il faut en réalité $2^k,02$ d'eau pour 1 kilogramme de soufre.

Si on se tient beaucoup en-dessous de cette dose la marche des chambres devient très irrégulière, et on voit apparaître des cristaux particuliers (*cristaux des chambres*) c'est l'indice de la plus mauvaise marche. Si l'on dépasse cette dose l'acide est trop étendu : on augmente les frais de concentration et les produits nitreux agissent moins efficacement.

AIR.

L'introduction de l'air est réglée par le tirage des fours, et par le tirage à la sortie des chambres. Nous venons de voir que 1 kil. de soufre exige $1^k,5$ d'oxygène pour se convertir en acide sulfurique. Si on donne trop peu d'air la transformation n'est naturellement pas complète : il faut en donner pratiquement un léger excès : mais, d'après les observations de tous les fabricants, un grand excès d'air n'est pas moins nuisible. Il faut donc veiller avec soin au réglage du tirage.

APPAREILS DE LA FABRICATION. — PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX.

Nous avons vu, dans l'exposé historique de cette fabrication, que, dans l'origine, la production de l'acide sulfurique était intermittente. La nécessité d'ouvrir la chambre pour renouveler les charges déterminait la perte d'une partie des gaz utilisables, et la production exigeait beaucoup de temps, et une main-d'œuvre pénible.

Actuellement la marche n'est plus interrompue; des appareils reliés au système de chambres, mais placés à l'extérieur, y envoient un courant continu des gaz nécessaires à la réaction, et, pour obtenir une composition constante de ce courant

gazeux, on recourt à deux moyens : ou bien on groupe un certain nombre de fours que l'on charge alternativement de façon à ce que les uns soient en pleine combustion, lorsque les autres sont de plus en plus avancés ; ou bien on fait usage de fours à combustion *continue*, dans lesquels la matière qui fournit le soufre est introduite régulièrement, comme l'air, dans la zone de combustion.

Nous nous occuperons d'abord des appareils où l'on produit l'acide sulfureux, et pour commencer des fours alimentés avec le soufre.

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX AVEC LE SOUFRE.

Le soufre brûle facilement en donnant peu de cendres ; aussi les fours où on l'emploie sont d'une construction très simple ; la fig. 31 représente un modèle très usité.

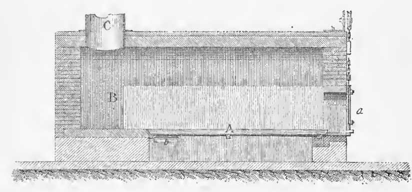


Fig. 31. — Échelle 1/40.

Le soufre brûle dans une cuvette en fonte A, à rebords peu inclinés, mesurant de 7 à 10 centim. de hauteur, sauf sur le devant où ils n'ont que 2 à 3 centim. de façon à faciliter l'enlèvement des cendres. Au delà de la cuvette règne une chambre B qui permet aux vapeurs de soufre entraînées de se mélanger avec l'air et de brûler avant d'arriver à la manche de départ C. A est une porte à contrepoids ; on règle l'ouverture à la demande du four. La cuvette de fonte recouvre une chambre, où circule de l'air par le carneau *b* de façon à refroidir la cuvette et à s'opposer à la sublimation du soufre. Plusieurs fours sont groupés ensemble de façon à donner plus de régularité à la production. On y brûle généralement de 70 à 80 kilogrammes par 24 heures. Le soufre est introduit généralement en 6 charges.

D'habitude ces fours servent à la décomposition du nitrate ; dans ce cas le mélange d'acide sulfurique et de nitrate est placé dans des marmites assez grandes pour que la matière ne déborde pas dans le four, et munies de pieds suffisamment hauts pour se trouver au-dessus de la couche de soufre en combustion. Échauffé par la flamme, le mélange entre en réaction, et dégage d'abord de l'acide hypoazotique puis de l'acide nitrique, et de nouveau de l'acide hypoazotique ; grâce à la chaleur qui règne dans le four, ces produits nitreux restent à l'état de vapeurs, et se mélangent intimement avec l'acide sulfureux et l'air.

Au lieu de marmites, on emploie également des caisses en fonte, que l'on fait glisser sur des rails situés au-dessus du niveau du soufre en combustion.

L'allumage de ces fours est très simple : ou bien on allume le soufre avec une tige de fer rouge, ou bien on chauffe préalablement la cuvette par un petit foyer disposé en dessous, de façon que le soufre prenne feu spontanément; lorsque l'on fait la charge on ouvre progressivement le registre afin que l'air soit chassé régulièrement par l'acide sulfureux sans qu'on soit exposé soit à une explosion, soit à une extinction. La température du four s'élève peu à peu et, après quelque temps de marche, elle est assez haute pour que les charges s'enflamment d'elles-mêmes.

Après chaque nouvelle charge de soufre, on prépare le mélange pour acide nitrique[1] dans les marmites ou les caisses, et on les introduit sur le soufre enflammé. L'opération finie, on retire les marmites, on verse leur contenu encore liquide sur une dalle de fonte où le bisulfate se solidifie, on enlève les cendres, et l'on recommence une charge.

L'ouvrier doit veiller à ce que la température ne s'élève pas à tel point qu'il se volatilise du soufre. Une sublimation de ce corps cause non seulement une perte de matière, mais encore le soufre, arrivant dans les chambres, s'y condense en formant sur l'acide un dépôt laiteux qui nuit au travail des chambres. Le soufre doit brûler avec une flamme bleue; quand elle devient brune, cela veut dire qu'il se volatilise du soufre; on doit dès lors chercher à refroidir le four en augmentant la circulation de l'air sous la sole, et en diminuant l'énergie du tirage, et, par suite l'intensité de la combustion. Quelquefois les portes du four sont munies d'un registre que l'ouvrier ouvre ou ferme à volonté : quand il n'en est pas ainsi, on modère le tirage à volonté en faisant reposer la porte à coulisse du four sur un coin qui règle la hauteur disponible pour la rentrée de l'air.

Ces deux artifices sont parfois insuffisants ; on a cherché à se rendre maître de la température en formant les parois latérales et le dessus du four avec des plaques de fonte, entre lesquelles on peut faire circuler un courant d'air. Ces fours travaillent bien, mais la fonte est rapidement attaquée. On a quelquefois aussi l'habitude pour refroidir le four de mouiller le soufre, avec 5 à 6 parties d'eau pour 100 de matière : mais il est encore préférable d'utiliser le dessus du four pour y sécher des matières capables d'absorber une grande quantité de chaleur, ou de former le plafond de la chambre à combustion avec le fond d'une chaudière destinée à échauffer les liquides.

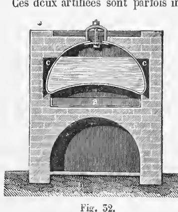


Fig. 32.

On a même utilisé la chaleur des fours pour produire la vapeur nécessaire aux chambres, ainsi qu'on le voit sur la fig. 32.

La forme de la chaudière rappelait celle des anciennes chaudières dites à tombeau.

1. Pour que ce mélange reste liquide, on emploie un peu plus d'acide à 52° B que ce qui correspondrait à la production du bisulfate de soude.

E P

Le soufre brûlait sur la sole en fonte *a*, comme dans le four précédemment décrit, les gaz produits circulaient d'abord sous le fond du générateur, puis sur les côtés par les carneaux CC, d'où ils se rendaient, convenablement refroidis dans la manche de départ.

Cette disposition procurait une assez grande économie de combustible puisqu'on utilisait à la production de la vapeur un excès de chaleur nuisible; d'ailleurs la tôle des chaudières n'était pas sensiblement altérée parce qu'elle ne pouvait pas se surchauffer et qu'elle n'était pas exposée à l'air: l'attaque était si peu rapide que dans une fabrique de M. Kuhlmann, on a pu, après un travail de 7 années, remettre les générateurs en service, en les retournant seulement bout pour bout. On a cependant renoncé à cette disposition, qui présentait les mêmes inconvénients que tous les appareils à deux fins : la combustion du soufre n'étant pas continue, la production de vapeur était absolument irrégulière.

Fours de Kuhlmann. — Kuhlmann a adopté pour les fours à soufre une disposition spéciale qui donnait de bons résultats. A chaque système de chambres correspondait un fourneau renfermant 4 cornues en ⌓ analogues à celles des usines à gaz. A l'extrémité antérieure était une ouverture destinée au chargement de la cornue et à l'introduction de l'air, à l'autre était le tuyau d'écoulement des gaz ; les tuyaux de sortie étaient assez longs, et, au lieu d'arriver directement aux chambres, se rendaient dans un petit tambour de tête, où ils perdaient leur vitesse et avaient le temps de se refroidir et de déposer le soufre entraîné par sublimation.

Inconvénients des fours discontinus. — Les fours des types précédents présentent les mêmes inconvénients que tous les foyers à alimentation intermittente.

La matière à brûler au lieu d'être fournie au fur et à mesure des progrès de la combustion, est chargée brusquement à des intervalles éloignés, de sorte que la quantité de soufre brûlant sur la sole varie constamment et d'une façon brusque. La quantité d'air à fournir est donc incessamment variable, et l'on n'est pas dans les conditions de régularité exigées pour la bonne marche des chambres. Au moment où l'on ouvre la porte pour décrasser, charger de nouveau et changer les marmites, le tirage est absolument modifié, et, suivant les circonstances, il s'engouffre un excès d'air dans les chambres, ou, au contraire, de l'acide sulfureux est refoulé au dehors. Pour remédier à ces inconvénients, on s'est attaché, comme nous l'avons vu, à fractionner les fours en plusieurs compartiments qu'on charge alternativement. Mais cette solution n'est qu'un palliatif, et est loin de présenter les avantages d'un four à marche continue où le combustible arrive à la demande du foyer, et où par conséquent le réglage devient facile à établir.

Four de Pétrie. — Dans cet ordre d'idées, Pétrie a breveté en 1872 un four, où la sole recevait un filet continu de soufre fondu, une partie de la chaleur de combustion du soufre étant utilisée d'ailleurs pour cette opération préalable.

Le soufre en morceaux était chargé dans une trémie occupant la partie postérieure du four, et constituée du côté de la sole par une grille à barreaux plats : un écran protégeait d'ailleurs la trémie contre le rayonnement direct de la chambre à combustion. Le soufre fondu coulait, par une rainure, dans la chambre à combustion

sur un sole en fonte analogue à celle des fours ordinaires mais inclinée. Sur la face antérieure était une porte munie d'un registre pour régler l'accès de l'air.

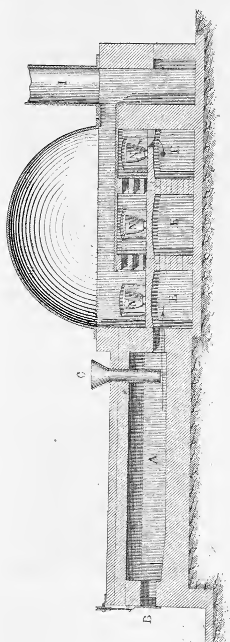


Fig. 33. — Échelle 1/50.

On avait donc trois moyens pour régler la marche du four : le registre d'accès d'air, le registre de sortie disposé dans la manche, et l'écran qui protège la trémie contre le rayonnement du foyer ; mais l'écoulement du soufre fondu était loin d'être régulier, et, d'ailleurs, la température du four pouvait s'élever assez pour que le soufre fondu atteignît le point où il devient visqueux et cesse même de couler. En second lieu la grille devait être rapidement mise hors de service. Enfin, comme on était encore assez souvent obligé d'ouvrir la porte pour enlever les résidus, ce qui troublait le tirage, le four Pétrie ne s'est pas répandu.

M. Pétrie a imaginé un autre four analogue à certains poêles continus à coke et où l'on brûlait le soufre avec sa gangue. Comme dans ces poêles, la provision de soufre était disposée dans une trémie fermée, d'où il tombait à mesure que la chambre de combustion se vidait; les cendres s'accumulaient en bas et on les enlevait de temps en temps, en ayant soin de laisser les portes de vidange bouchées par les résidus de combustion; l'air nécessaire à la combustion arrivait par un canal circulaire muni d'ouvertures tout autour de la chambre de combustion.

Four Blair (fig. 33 et 34). — Harrisson-Blair a construit sur des données plus rationnelles, un four dans lequel la volatilisation du soufre, loin d'être un inconvénient, devient le but à atteindre. L'appareil est divisé en trois

parties distinctes, dont chacune correspond à une des fonctions que remplit le four ordinaire. Dans un premier compartiment la volatilisation du soufre est produite par une combustion incomplète; dans un second s'achève la combustion du soufre, et dans un troisième a lieu le dégagement des vapeurs nitreuses, et leur mélange avec l'acide sulfureux. Ainsi dans le four Blair, l'alimentation a réellement lieu avec de la vapeur de soufre et non plus avec du soufre solide ou liquide.

La vaporisation du soufre se produit dans une chambre surbaissée de 3 mètres de longueur, sur 2 mètres de longueur et 0m,30 de hauteur. La sole A, au lieu d'être en fonte comme dans les fours ordinaires, est en briques soigneusement assemblées; elle a une légère pente vers la paroi antérieure et se relève légèrement à soixante centimètres de la porte. Sur ce plan incliné on relève toutes les 24 heures les cendres produites dans la journée précédente, de façon qu'elles achèvent de se brûler, puis on les retire le lendemain. La charge peut se faire de deux façons : ou bien on alimente d'un seul coup le four de la quantité de soufre nécessaire au travail de vingt-quatre heures par la porte à coulisse B, qui est munie d'un registre pour l'admission de l'air ; ou bien on introduit le soufre par un large tuyau en fonte C, traversant la voûte et descendant près de la sole. Ce tuyau est protégé par une pièce de poterie. On a soin de tenir l'entonnoir et le tuyau C remplis de soufre et le four est alimenté par le soufre qui fond à la partie inférieure.

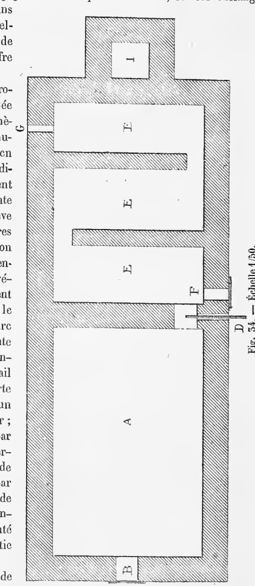


Fig. 34. — Échelle 1/30.

On règle l'admission de l'air de façon à brûler seulement dans cet avant-foyer une faible portion du soufre, qui détermine la volatilisation du reste. Dans ce four, on a donc à éviter les pertes de chaleur, au lieu de chercher à les augmenter comme dans les autres; aussi les parois sont-elles formées non de plaques métalliques, mais de murs dont l'épaisseur est d'une brique et demie.

Les vapeurs de soufre, accompagnées d'un peu d'acide sulfureux, s'échappent par un carneau, muni d'un registre à coulisse D, et passent dans la chambre à combustion E, en maçonnerie : cette chambre a $2^m,60$ de longueur, sur 2 mètres de largeur, et son plafond est formé par la sole de la chambre destinée à la décomposition du nitrate : cette sole est en dalles réfractaires. Les vapeurs en y entrant rencontrent un courant d'air qui pénètre par l'ouvreau F, et est réglé au moyen d'un registre. Elles circulent dans cette chambre qui est divisée en trois compartiments par deux murs en chicane ; dans le troisième compartiment la combustion doit être complète : un regard G est pratiqué pour qu'on puisse vérifier que la quantité d'air introduite en F est suffisante ; ce que l'on reconnaît à l'absence de flammes lors de l'ouverture du regard.

De la chambre à combustion, l'acide sulfureux, mélangé d'azote et d'air, s'élève dans le troisième compartiment, où il circule autour des caisses à nitrate N qu'il échauffe : des murs à claire-voie forcent les gaz à se mélanger avec les vapeurs nitreuses.

Le four à nitrate d'une hauteur de $0^m,45$ est muni de trois portes de chargement correspondant aux intervalles des murs.

Les gaz sulfureux et nitreux mélangés s'échappent enfin du four, et commencent à se refroidir en se détendant sous la grande cloche de fonte H ; enfin ils arrivent à la cheminée de tirage I, haute de $7^m,20$ qui les conduit à un réfrigérant ordinaire ; long de $5^m,40$, large de $1^m,60$ et haut de $0^m,45$, sur lequel circule un courant d'eau.

Le four de Blair peut, avec les dimensions indiquées, brûler, dit-on, 26 tonnes de soufre par semaine, ce qui correspondrait au travail de 12 à 15 fours ordinaires mais on peut retarder son allure en fermant en partie les registres et ne brûler que 5 à 6 tonnes.

On voit qu'il présente de grandes garanties de régularité, puisqu'il fournit un dégagement à peu près constant d'acide sulfureux et qu'il n'y a de fausses rentrées d'air qu'une fois toutes les vingt-quatre heures : on doit donc obtenir un meilleur rendement avec le même cube de chambres. Il ne s'est pourtant pas beaucoup répandu, mais ce résultat paraît devoir être attribué à ce qu'il a été inventé à l'époque où les fabriques se montaient pour brûler les pyrites, et à ce qu'il ne convient qu'à de grandes installations.

En général, les gaz des fours à soufre ne sont pas assez chauds pour nécessiter l'emploi d'un réfrigérant. A moins qu'on ne travaille avec le four Harrison-Blair, ils sortent des fours à une température de 100 à 120°, suffisante pour empêcher la condensation des produits nitreux.

Bien qu'il n'y ait pas une relation rigoureuse entre le cube des chambres et la quantité d'acide sulfurique qui s'y peut fabriquer, il est clair que les dimensions et la marche des fours doivent être en rapport avec la capacité des chambres. Dans les petites installations on admet généralement une ancienne règle d'après laquelle à 1000 mètres cubes de chambre correspond une consommation journalière de 460 kilogrammes de soufre. Actuellement, les dimensions des chambres vont en augmentant, et leur effet utile s'améliore ; elles exigent donc une combustion plus active comme le prouvent les chiffres suivants extraits de la chimie technologique de Knapp.

	Volume des chambres.	Soufre brûlé en 24 heures par 100^{mc} de capacité des chambres.
Fabrique de Kuhnheim, près de Berlin	2225^{m}	70 k.
— Schöningen, près de Brunwick	1500	65
— française de Mallet	?	66 à 100 k.

Nous avons vu qu'on détermine les dimensions des soles des fours, en admettant une consommation de 70 à 80 kilogrammes par mètre carré et par vingt-quatre heures.

PRODUCTION DE L'ACIDE SULFUREUX AU MOYEN DES PYRITES.

Préparation mécanique.— La pyrite, telle qu'elle sort des mines, se présente en morceaux de grande dimension, ou *pyrite roche*, accompagnés, suivant la provenance, d'une proportion plus ou moins considérable de *menu* ou *poussière*. Quand on enrichit les pyrites par lévigation, le lavage sépare, en outre, une quantité assez considérable de poudre très fine. On conçoit qu'on arriverait à une marche des plus défectueuses si l'on cherchait à brûler la pyrite telle qu'elle arrive à l'usine. Si l'on chargeait un mélange de gros fragments et de poussières, il est clair qu'en certains points la pyrite en poussière boucherait tous les interstices, et arrêterait la circulation de l'air, tandis que le tirage ferait passer tout l'air sur d'autres parties du four, où la température s'élèverait assez, par suite de l'énergie de la combustion, pour déterminer la fusion du monosulfure de fer produit, et la formation de loupes volumineuses qui achèveraient de boucher le four. De plus les fragments les plus volumineux seraient mal brûlés à l'intérieur.

D'ailleurs, on conçoit que pour la pyrite, comme pour tous les combustibles, il doit y avoir une relation entre la grosseur des morceaux la plus convenable et la forme ou la marche du four.

On est donc amené à opérer sur la pyrite livrée par les mines un cassage et un triage préliminaires, de façon à envoyer autant que possible aux fours des fragments de dimension uniforme.

La grosseur des morceaux varie suivant la disposition des fours et la nature du minerai. Quand on emploie les fours anglais, on casse la pyrite de façon à obtenir des fragments dont la grosseur soit comprise entre celle de deux sphères, l'une de 0^{m},05, l'autre de 0^{m},075 de diamètre. Dans l'usine d'Oker les dimensions adoptées sont celles de 0^{m},03 pour les fours à grille, et de 0^{m},06 pour les fours coulants. Dans le four Olivier-Perret on emploie des morceaux de 0^{m},04 à 0^{m},05. Enfin, pour certaines pyrites et certains fours, on descend jusqu'à une douzaine de millimètres.

Ce triage préliminaire sépare donc une notable proportion de menus, qu'il faut chercher à utiliser. Tantôt on les brûle dans des fours spéciaux, dits *fours à poussière*, tantôt on les agglomère avec une petite proportion d'argile, pour en faire une masse plastique, que l'on moule en briquettes présentant les mêmes dimensions que les fragments précédemment obtenus. A Freiberg, on emploie, pour le moulage, un mélange parfaitement intime de pyrites arrosées avec de l'acide sulfurique étendu, et de quelques centièmes d'argile. On obtient ainsi des boules qui, après dessiccation, se délitent moins que les fragments naturels. Mais l'emploi de l'argile

présente le grave inconvénient de ralentir la dernière période de combustion et de faire perdre, par suite, une certaine portion du soufre.

Dans beaucoup d'usines on obtient un bon résultat en broyant finement les poussières, et les arrosant de façon à en former un mortier gras qu'on met sécher sur les fours. Il se forme un peu de sulfate basique qui agglomère les grains, on concasse ensuite les galettes obtenues, pour les faire passer au four avec les morceaux.

Le cassage des pyrites nécessite l'emploi d'appareils mécaniques qui diffèrent suivant la nature et la dureté du minerai employé.

FOURS POUR LA PYRITE EN ROCHE.

Les premiers fours de MM. Perret furent tout à fait semblables aux fours à chaux sans foyer, tandis qu'en Angleterre, on tentait de brûler la pyrite dans des fours à grille.

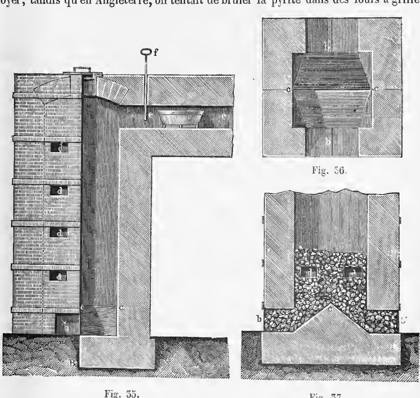


Fig. 35. Fig. 36. Fig. 37.

Fours coulants.— On emploie des fours coulants, désignés sous le nom de *kilns*. Nous décrirons les plus usités.

Les figures 35, 36, 37, représentent un type anglais, sans grille. La cuve est à parois verticales et à section carrée. Elle a une hauteur de 3 mètres et un 1 mètre de côté. La paroi verticale est traversée par 5 séries d'ouvertures.

On charge le minerai ou les agglomérés par le gueulard a, fermé habituellement

par un couvercle en tôle ; l'air pénètre par les ouvertures *b*, *b'* inférieures, servant à l'extraction du minerai grillé, ainsi que par les ouvreaux *d*, qui servent aussi à piquer le minerai pour détruire les agglomérations. Ces ouvreaux, pratiqués, deux à deux, sur les parois opposées du four, peuvent être fermés par des obturateurs en terre réfractaire et mastiqués. Ils permettent encore de se rendre compte de la marche du *kiln*, par la couleur de la flamme.

On retire le minerai grillé avec des crochets en fer ; pour faciliter cette manœuvre, on forme la sole par deux plans inclinés qui se rencontrent suivant l'arête *c c*.

Les gaz produits s'échappent par le carneau *e e*, muni d'un registre à coulisse *f*, et chauffent la cage à nitrate établie dans ce carneau : de là ils passent par une chambre à poussières, avant de se rendre aux appareils de fabrication.

On détermine la hauteur de la charge d'après la qualité du minerai ; plus il est pauvre ou difficile à brûler, plus la hauteur doit être grande, de façon qu'on puisse obtenir une température suffisante pour le grillage qui se règle tant par la hauteur de la charge que par l'ouverture du registre *f*. De même que dans les fours à soufre, il est très important d'éviter la sublimation du soufre, pour cela on doit introduire dans les couches supérieures, par les ouvreaux *d*, une quantité d'air largement suffisante pour brûler tout le soufre volatilisé.

On réunit souvent quatre à six de ces fours en un massif muni de deux manches de départ.

Pour mettre un four en service, on commence par le sécher complètement, avec du bois ou du charbon que l'on introduit par le gueulard; on a soin de fermer complètement le registre *f*, pour empêcher toute communication du four avec les chambres de plomb. Ensuite on remplit aux deux tiers la cuve de pyrite grillée ou de cailloux de grosseur convenable, et on allume au-dessus un feu de combustible ordinaire; les gaz de la combustion s'échappent par le gueulard que l'on tient constamment ouvert, et qui est muni d'un tuyau de tirage. Quand le four est suffisamment chaud, on commence à charger la pyrite, que l'on introduit peu à peu de façon que chacune des charges n'arrive sur la précédente que quand celle-ci est partout en combustion, et on établit la communication avec les chambres. A partir du moment où la pyrite est en feu à la hauteur normale, la marche du four est continue. Il suffit de le charger toutes les douze heures. On n'arrête plus un four que pour le réparer. Si un accident arrivé aux appareils de transformation de l'acide sulfureux en acide sulfurique oblige à suspendre la communication du *kiln* avec les chambres, on suspend l'alimentation, on ferme le registre *f*, et on lute toutes les ouvertures. La cuve reste suffisamment chaude pendant cinq ou six jours pour que les nouvelles charges s'allument d'elles-même, lorsque tout est remis en état.

Le rendement de ces fours, ou plutôt la quantité de minerai grillée en 24 heures, varie avec la nature du minerai. Ainsi, pour une chambre de 1000^{mc} de capacité, il faut six *kilns* des dimensions indiquées ci-dessus, quand il s'agit des pyrites de cuivre ; avec des sulfures brûlant facilement et riches en soufre, trois peuvent suffire.

Lorsque les pyrites se délitent sous l'action de la chaleur, on est exposé à des obstructions fréquentes, en employant les fours à parois verticales. Dans ce cas, il

est préférable d'imiter les fours à parois inclinées, employés à l'usine d'Oker, où l'on brûle les pyrites du Rammelsberg. Cette disposition facilite la descente régulière du minerai, et répartit un peu mieux l'air dans toute la masse. Les figures 38, 39, 40, 41, représentent un groupe de 4 fours de ce type, accolés sur 2 rangs. On voit les cuves de grillage en A, A ; elles sont à section carrée. La hauteur est de $2^m,10$ environ, la cuve à $0^m,66$ de côté à la base et $1^m,30$ en haut. Les gaz des quatre fours

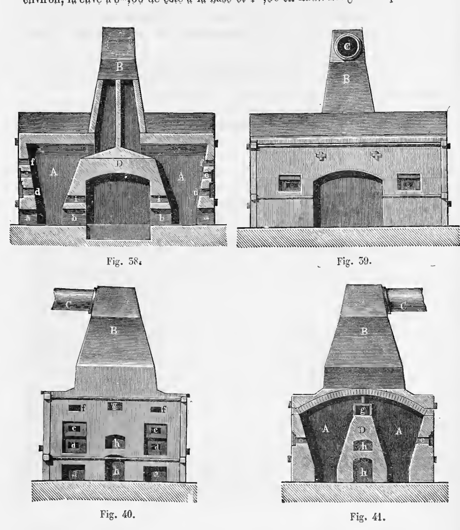


Fig. 38. Fig. 39.

Fig. 40. Fig. 41.

s'échappent par la hotte B et se rendent aux chambres par le canal en fonte C. de $0^m,52$ de diamètre. Les orifices *f* servent à l'introduction de la pyrite, les portes *a*, *b* à l'extraction du minerai grillé et à l'admission de l'air. Les autres ouvertures *c*, *d*, *e*, *i*, servent à remuer la masse, et à introduire de l'air, si c'est nécessaire. Le pilier D porte les marmites à nitrate que l'on introduit par l'ouverture *g*. A Freiberg, on emploie des fours analogues à section rectangulaire.

On met le four en service comme dans le cas précédent. Quand il est en bonne marche, les charges sont introduites toutes les huit heures.

Ces *kilns* sans grilles ne sont guère plus usités que pour le grillage de minerais d'une combustion difficile et dont le soufre n'a qu'une importance secondaire, en particulier pour les minerais de cuivre. La désulfuration y est nécessairement imparfaite, parce que les résidus grillés, accumulés à la partie inférieure, empêchent de régler la répartition de l'air dans toutes les parties de la masse.

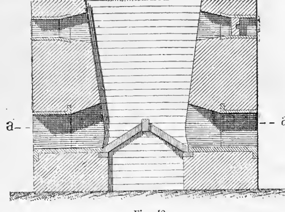
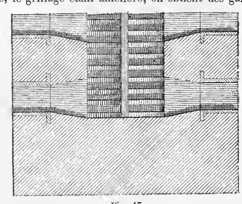


Fig. 42.

Aussi a-t-on perfectionné ce type de fours en remplaçant la sole massive par une grille à 2 plans inclinés sous laquelle règne un carneau amenant l'air qui peut ainsi pénétrer dans les différentes parties de la masse.

Cette disposition permet de diminuer la hauteur de la charge en facilitant la combustion; cela a un grand avantage dans le cas de pyrites facilement fusibles, comme les pyrites de cuivre. De plus, le grillage étant amélioré, on obtient des gaz plus riches en acide sulfureux. Les figures 42, 43 représentent en coupe et en plan le bas d'un four utilisé à Freiberg pour griller des mattes de plomb titrant 20 à 22 pour 100 de soufre.


Fig. 43.

Fours à grilles. — Les inconvénients des fours coulants décrits ci-dessus ont amené à recourir, dans toutes les usines où l'on brûle des pyrites de combustion facile, à employer des fours à grille, et munis d'un cendrier, dans lesquels l'air nécessaire est obligé de s'introduire par des ouvertures de grandeur déterminée ménagées dans des portes à fermeture hermétique.

Fours à grilles de Marseille. — Les fours employés dans les fabriques des environs de Marseille, figures 44, 45, présentent ces dispositions, quoique assez imparfaitement. Chaque four possède deux grilles, plates, rectangulaires, formées de barreaux à section carrée, laissant entre eux des intervalles de 3 centimètres. Les gaz

produits par la combustion sur la grille A′ s'échappent directement par le carneau O; ceux qui proviennent de la grille A sont amenés au même carneau par le conduit courbe *d*, séparé par la murette *c c* de la cage à nitrate. Celle-ci contient une auge

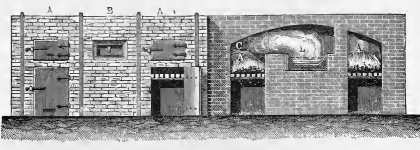


Fig. 44.

B en fonte ou en grès inattaquable; la disposition adoptée a pour but de mettre la marmite à nitrate à l'abri des effets d'une température trop élevée.

L'entrée de l'air a lieu par des orifices munis de registres ménagés dans les portes.

On charge d'habitude sur ces grilles 300 kilogrammes toutes les trois heures; soit pour les deux grilles 2400 kilogrammes par jour. Les fragments de pyrites employés sont de la grosseur d'une pomme.

Fig. 45.

Lorsque la combustion est à peu près terminée, l'ouvrier enlève avec une sorte de fourche les résidus, et charge de la pyrite neuve, mais en ayant soin de laisser une certaine épaisseur de pyrite brûlée afin d'entretenir dans le four la chaleur nécessaire à la combustion. L'ouvrier est donc obligé de trier, d'après leur aspect, les morceaux à enlever et ceux dont la combustion n'est pas encore terminée, aussi est-on obligé, pour simplifier son travail et accélérer l'opération, d'employer la pyrite en fragments assez gros, et de n'avoir qu'une faible hauteur de charge; de sorte qu'il reste une proportion de soufre assez forte, 6 à 8 pour 100. De plus, les deux grilles étant commandées par le même carneau, on est exposé à de fréquentes irrégularités de tirage.

Les fours représentés par les figures 46, 47, 48, usités dans beaucoup d'usines d'Angleterre et d'Allemagne, sont d'un modèle plus perfectionné. Dans le type représenté ici, on charge la pyrite par le gueulard *f* et on place les marmites à nitrate dans le carneau C par la porte *n*. Cette manœuvre est très pénible; aussi prend-on souvent le parti de les disposer dans le carneau général D. Les fours sont groupés en série. Chacun d'eux affecte la même forme que les *kilns* précédemment décrits mais leur hauteur est plus faible; aussi conviennent-ils spécialement aux pyrites de combustion facile.

En Angleterre ces fours ont des grilles présentant en moyenne $1^{m},35$ de largeur

sur $1^m,60$ de profondeur. Les dimensions varient naturellement un peu en deçà et au delà. Les parois s'écartent de la verticale de 15 à 20 centimètres, suivant la nature de la pyrite à brûler ; la paroi du fond est un peu plus inclinée que les autres.

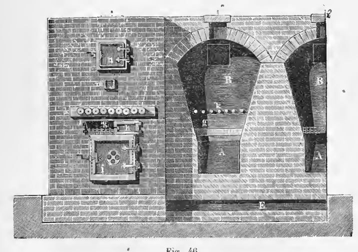


Fig. 46.

La pyrite chargée par le gueulard f tombe sur la grille g, présentant une légère inclinaison vers la porte h, de façon à faciliter le défournement des résidus. Les menus fragments qui passent à travers la grille tombent dans le cendrier et sont

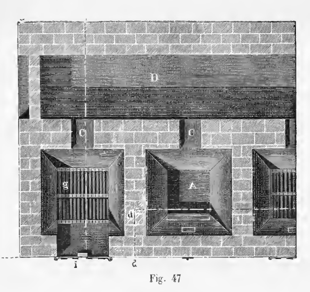


Fig. 47

retirés toutes les 12 ou les 24 heures par la porte i, qui est munie d'ouvertures que l'on règle pour l'admission de l'air.

Quand on veut défourner, on pousse, dans la masse, des tiges rondes en fer l,

par une série de trous K, situés à $0^m,25$ en dessus de la grille *g*. De cette façon, pendant qu'on décharge la grille le restant de la charge se trouve suspendu, et les pyrites en combustion ne peuvent se mélanger avec celles qui sont déjà grillées. Ces barres servent également à remuer la masse.

L'orifice *m*, muni d'un tampon, sert aussi à introduire un ringard pour remuer les pyrites; on l'utilise également pour observer l'intérieur du four, afin de régler son allure.

Les gaz de la combustion sont conduits par les bases C, dans le carneau général D à grande section, qui sert de collecteur pour un nombre illimité de fours, et de

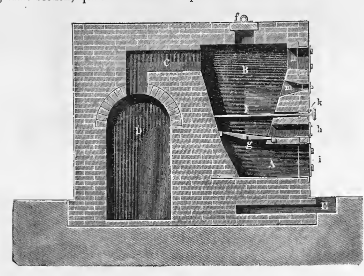


Fig. 48.

chambre à poussières. Il est bon de munir chacune des buses C d'un registre pour régler le tirage.

Fours anglais. — Cette disposition de fours a reçu depuis différentes modifications dont la plus importante consiste dans l'emploi de barreaux mobiles permettant de faire tomber dans le cendrier les pyrites brûlées, au lieu d'avoir à ouvrir une porte spéciale pour les extraire. Les figures 49, 50, représentent un four de ce genre. Comme dans les usines anglaises, le carneau général C règne sur le haut des fours, qui sont adossés en deux lignes. Les marmites à nitrate N sont, dans ce cas, disposées dans un élargissement spécial du canal collecteur, et chargées par une trémie T disposée au-dessus.

Le four A a une grille plate, horizontale, formée par des barres de fer carrées de 50 à 60 millimètres de côté, reposant par deux tourillons dans des logements circulaires pratiqués dans deux sommiers *m*, *m'*. Le cendrier a $0^m,40$ à $0^m,60$ de haut; ses parois sont verticales; les parois latérales du foyer ont un fruit de 15 à 18 centimètres sur 70 centimètres de hauteur; la paroi du fond est inclinée de 22 à 25 centimètres; au delà les murs sont montés d'aplomb. La paroi antérieure est verticale et garnie d'une plaque de fonte portant diverses ouvertures, savoir :

la porte du cendrier *a*, pourvue d'un registre *b* pour régler le tirage ; deux portes

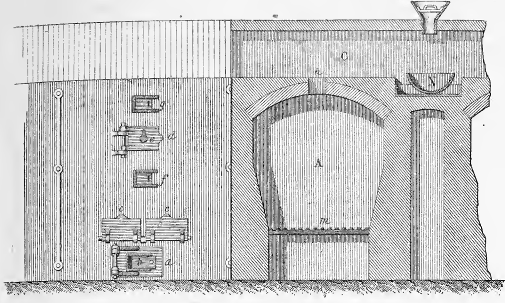


Fig. 49. — Échelle 1/50.

c se rabattant de haut en bas, et qu'on ouvre pour manœuvrer la grille ; le

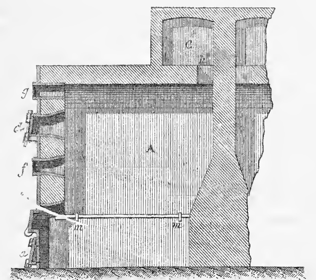


Fig. 50. — Échelle 1/50.

gueulard *d*, muni d'un regard *e* ; enfin des regards *f*, *g*, servant à se rendre compte de la marche du foyer, et à piquer le combustible en cas de besoin ; les

portes *a*, *c*, *d* ont des sièges inclinés, de façon à assurer, le mieux possible, leur étanchéité.

Les barreaux de la grille sont représentés par les fig. 51 et 52, ils ont généralement $0^m,05$ de côté et $1^m,50$ à $1^m,70$ de longueur utile; les tourillons permettant

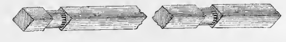


Fig. 51.

de leur donner un mouvement de rotation ont le plus grand diamètre possible. Ils reposent sur des barres de fer plat de $0^m,03$ sur $0^m,08$ ou $0^m,10$, encastrées de champ dans les parois du four, et y sont logés dans des entailles circulaires ayant un écartement tel que les vides égalent les pleins, quand les barreaux sont dans la position *c*, *d*. On manœuvre les barreaux avec une clef à douille ayant la forme d'une manivelle. Quand ils occupent la position *c*, *d*, l'écartement des barreaux est de 50^{mm}, dans la position *b*, *c*, il est réduit à 40^{mm}, et dans la position *a*, *b*, à $29^{mm},5$. Quand l'ouvrier veut dégriller, il tourne successivement tous les barreaux, ou la moitié, de façon à entraîner les résidus en contact avec les barreaux, et à les faire tomber dans le cendrier, dont la grandeur permet de ne les retirer que toutes les 24 heures. La même manœuvre peut servir à remuer la masse au point où l'on constate des obstructions.

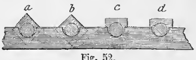


Fig. 52.

Dans ces fours, le gueulard *s* est généralement à $0^m,70$ de la grille. On charge à cette hauteur quand la pyrite ne donne pas trop de poussière au four : mais on peut être obligé de réduire parfois considérablement la hauteur de charge, quand on a à craindre des obstructions par suite de la nature du combustible.

Le plus souvent ces fours sont disposés en deux séries adossées l'une à l'autre; dans ce cas, chacun d'eux communique avec le collecteur C par une buse *h* de 13 à 15 centim. de côté. Les marmites à nitrate N desservent un certain nombre de fours. Lorsque les fours sont adossés, on donne aux murs de fond $0^m,44$ d'épaisseur, aux murs latéraux $0^m,22$ à $0^m,33$, et au mur de face $0^m,22$. Toute la partie exposée au feu est construite en briques réfractaires, le reste peut être construit avec des briques et un mortier formé de brai et de sable.

On charge généralement ces fours une fois toutes les 12 ou 24 heures.

Quand la nature des pyrites permet d'employer des charges de $0^m,65$ à $0^m,70$, on peut charger dans ces fours 150 kil. par mètre carré et par jour : quand les pyrites sont médiocrement riches, on va jusqu'à 200 kil. par mètre carré et par jour. En Angleterre, on ne dépasse généralement pas cette marche. On cite pourtant des usines allemandes où l'on brûlerait jusqu'à 300 et même 450 kilogr.

On peut admettre qu'en moyenne il faut, quand on emploie ces fours, $0^m,0110$ de grille pour 1^{mc} de chambre.

Marche des fours à roche. — Pour mettre en service un four à roche, on procède comme il a été dit plus haut (page 105) au sujet de l'allumage des *kilns*.

On doit donner, ainsi que nous le verrons plus loin, aux fours, un certain excès

d'air outre la quantité théoriquement nécessaire pour transformer le soufre en acide sulfureux, le métal en oxyde, et l'acide sulfureux en acide sulfurique. Aussi, quand l'air est bien réparti sur la largeur de la grille, et qu'il n'y a pas d'obstructions, la quantité d'oxygène qui rencontre le combustible étant de beaucoup supérieure à celle qui est nécessaire au grillage, on arrive à une désulfuration très satisfaisante, de sorte qu'on ne laisse que 1 à 4 pour 100 de soufre dans la pyrite grillée; sauf, ainsi que nous l'avons vu, dans le cas où cette pyrite contient du zinc, du plomb ou du carbonate de chaux. Avec les minerais cuivreux, on ne s'attache pas à une désulfuration aussi complète, puisqu'il doit rester du soufre pour le traitement métallurgique ultérieur.

Une pyrite bien grillée se reconnaît facilement : elle est légère, poreuse, d'un beau rouge, ou d'un rouge noirâtre quand elle contient du cuivre; quand elle est mal grillée, on trouve à l'intérieur un noyau cru. Quand la pyrite présente des traces de fusion, le grillage est défectueux.

Dans les résidus du grillage, le soufre ne se trouve qu'accidentellement à l'état de bisulfure; il est à l'état de sulfate basique ou à l'état de monosulfure. Quand il y a du zinc, il reste toujours du sulfate de zinc soluble. Dans quelques usines, on se rend compte empiriquement de la marche des fours en laissant digérer dans l'eau, pendant 24 heures, un poids déterminé de résidus, et voyant avec un aréomètre sensible la quantité de matière cédée à l'eau. On est obligé d'admettre, pour se baser sur les indications ainsi obtenues, qu'il existe un rapport déterminé entre la quantité de soufre totale et celle qui est capable de passer à l'état soluble. Naturellement cet essai très grossier donnera des indications variant avec la qualité de la pyrite, le mode de grillage, et surtout la température du four. L'analyse chimique seule peut donner des renseignements exacts.

L'admission de l'air dans les fours demande à être réglée avec grand soin.

Quand on ne donne pas assez d'air, la quantité de soufre augmente dans les résidus, et, si le défaut d'air devient trop grand, une portion du soufre peut se sublimer; enfin on est exposé à un inconvénient très sérieux, la formation de scories ou *loupes*. MM. Scheurer-Kestner et Rosenstiehl ont indiqué que ces scories sont formées par du monosulfure de fer facilement fusible qui, en empâtant les morceaux, forme des agglomérations imperméables à l'air. Le passage de l'air étant gêné en un point du four, la température s'y élève forcément, puisqu'il n'est pas refroidi par le passage d'un excès d'air; les loupes ont donc une tendance à augmenter. L'ouvrier doit surveiller son four et briser les loupes avant qu'elles soient descendues sur la grille; s'il néglige ces précautions, les agglomérations peuvent devenir très considérables, et l'on est parfois obligé d'enlever les barreaux pour les faire tomber. Le plus souvent on arrive à les extraire en les détachant de la grille avec d'énormes leviers, et les retirant par la porte avec des crochets.

Si l'on donne trop d'air, on dérange la marche des chambres, et le four refroidi par un excès de gaz inertes prend une allure froide. On voit, dans ce cas, les flammèches s'incliner vers la buse de sortie. Il suffit, pour parer à cet inconvénient, de refermer un peu les registres. Dans les bonnes installations, chaque four est pourvu d'un registre réglant l'accès de l'air sous le cendrier. Dans ce cas, on donne dans le carneau général tout le tirage compatible avec la marche des chambres, et on règle l'accès de l'air dans chaque four.

La hauteur des charges doit être réglée avec grand soin, d'après la nature du minerai, sa richesse et le tirage dont on dispose. Les minerais pauvres demandent à être brûlés sous une forte épaisseur, pour que la température soit suffisante ; mais les minerais riches, dans ces conditions, pourraient donner lieu à la formation de loupes. C'est ainsi que, depuis que les usines anglaises ont substitué les pyrites d'Espagne à celles d'Irlande, on a dû remplacer les anciens kilns par les nouveaux fours moins élevés.

Voici quelques règles fournies par la pratique en ce qui concerne la marche des fours.

Aussitôt après la charge, on diminue l'accès de l'air sous la grille, pour permettre à la couche supérieure, qu'on vient d'introduire, d'atteindre la température de combustion. Quand le soufre commence à brûler, on ouvre le registre, de telle sorte que les flammèches bleuâtres qui couvrent le minerai s'élèvent verticalement, sans s'incliner vers la buse de sortie ; quand cette première phase est terminée, on referme le registre à moitié ; au bout de deux heures, l'ouvrier tisonne la couche supérieure et brise les loupes. S'il voit réapparaître les flammèches, c'est que l'air manquait un peu ; il doit ouvrir un peu plus les registres. A mesure que le grillage s'avance, l'air rencontrant de moins en moins de combustible, le four noircit insensiblement.

Quand la charge est grillée, et avant d'en introduire une seconde, l'ouvrier décharge régulièrement la grille en faisant tourner deux ou trois fois les barreaux, et s'assure que le four est en bon état pour recevoir une nouvelle charge. Si la température est trop élevée, le mieux est d'attendre, avant de charger, que la désulfuration soit bien achevée. En Angleterre, les ouvriers se règlent d'après un tour de main très simple : ils frottent un bâton de soufre sur la porte du gueulard, et admettent que le four est trop chaud si le trait s'enflamme de suite à l'air.

Lorsqu'un four est bien réglé, le dessous de la grille est presque noir, la paroi antérieure est à peine tiède au niveau de la grille, et tellement chaude un peu au-dessous du gueulard, qu'on ne peut la toucher. Lorsqu'on n'introduit pas assez d'air, ce que l'on reconnaît à ce que le four *refoule*, c'est-à-dire à ce que les gaz sortent par les portes, le grillage n'est pas terminé en haut, et continue à se faire pendant que la charge descend ; la paroi va en s'échauffant de plus en plus bas, et la grille s'éclaire. On est dès lors exposé à la formation de loupes : dans ce cas, on doit forcer le tirage et charger des poussières le long des parois, où le passage de l'air est le plus aisé, de façon à faciliter le tirage vers le milieu. (Cette dernière précaution est même presque toujours bonne à employer en marche normale.) Il est prudent de suspendre les charges. Au lieu d'une marche trop chaude, le four peut prendre l'allure froide, soit, comme nous l'avons vu, par suite d'une trop grande admission d'air, soit parce que les charges sont trop faibles. Il suffit généralement de régler le tirage ou d'augmenter les charges ; si l'on n'obtient pas le résultat demandé, on y arrive presque toujours en jetant daus le four quelques pelletées de pyrites enflammées prises dans les fours voisins. Sinon il est bon de rechercher si la grille ne serait pas bouchée par des loupes volumineuses.

On voit, d'après ce qui vient d'être dit, que la marche des fours ne peut varier que dans des limites assez étroites ; si l'on force les charges, le four s'encrasse ; il se refroidit quand on les diminue trop. Aussi, lorsqu'on est obligé de diminuer la production, vaut-il mieux arrêter un ou plusieurs fours, que de chercher à changer

l'allure de tous. Quand l'arrêt à prévoir est court (comme dans le cas de réparations peu importantes), on se contente de fermer les registres et de mastiquer complètement les ouvertures. Le four peut rester cinq à six jours assez chaud pour être facilement remis en route.

FOURS POUR LA PYRITE EN POUSSIÈRE.

Les fours décrits ci-dessus ne peuvent servir qu'au grillage de fragments criblés et séparés des parties les plus fines; on peut, il est vrai, utiliser celles-ci en agglomérant les poussières, mais ils sont complètement insuffisants quand on doit brûler les énormes quantités de déchets que donnent certaines mines, ou qui proviennent du cassage de minerais très friables. Dans ce cas, on a recours à d'autres types, dits *fours à fin*. Tantôt ces fours sont mixtes, c'est-à-dire brûlent à la fois de la roche et des poussières, en utilisant la combustion de la roche pour fournir la chaleur nécessaire au grillage des parties fines; tantôt ils sont spécialement construits pour brûler uniquement les poussières.

Dans les premiers essais faits pour utiliser les poussières, on a surtout employé des fours à moufle chauffés extérieurement à la houille, comme ceux qui servent au grillage des pyrites cuivreuses et de la blende. Ces fours sont d'un bon emploi quand il s'agit surtout d'obtenir des résidus de bonne qualité; mais, dans le cas qui nous occupe, où l'utilisation du soufre est le but principal, ils sont à peu près complètement abandonnés.

Pour que le grillage dans les moufles s'opère convenablement, il est nécessaire que la couche de poussière ne dépasse pas 8 à 10 centimètres; on est donc conduit à employer de grandes surfaces.

Fours allemands. — On employait en Allemagne, avant d'utiliser certains modèles perfectionnés dont nous parlerons plus loin, des fours particuliers nommés *Gefässofen*. Ces fours sont le rudiment des fours à étages, mais on les chauffait à la houille comme combustible et la surface était trop faible. Ils consistaient en deux chambres prismatiques accolées, séparées par un mur de $0^m,11$, et divisées dans le sens de la hauteur par quatre dalles réfractaires de 2 mètres de long sur $0^m,5$ de large, laissant entre elles un intervalle de $0^m,20$ environ. On chargeait chacun des huit compartiments obtenus par une ouverture de $0^m,3$ sur $0^m,15$ fermée par une porte munie de trous pour permettre l'accès de l'air : à l'autre extrémité, un ouvreau laissait dégager l'acide sulfureux dans un carneau général. Un foyer extérieur portait le tout à une température convenable.

Ces fours sont presque partout abandonnés.

Fours belges. — Les anciens fours belges étaient aussi très défectueux. La poussière était étalée sur une sole unique de 10 mètres de long sur $2^m,50$ de largeur, formée de dalles réfractaires de $0^m,08$ à $0^m,10$ d'épaisseur, reposant sur des murs longitudinaux, et chauffée en dessous par une série de foyers (de trois à cinq généralement) disposés l'un à côté de l'autre dans le sens de la longueur du four. La moufle était complétée par une voûte ayant $0^m,40$ de hauteur aux pieds-droits et $0^m,75$ à la clef.

Les gaz produits par la combustion de la pyrite s'échappaient par une ouverture pratiquée dans le mur de fond. On chargeait la pyrite par un entonnoir pratiqué à travers la voûte, ou par des portes percées dans les pieds-droits, et servant à l'étalage du minerai. Le poussier était déplacé et poussé vers un trou de sortie, d'où on le faisait tomber dans une cave. On chargeait toutes les trois ou quatre heures. La couche de minerai avait $0^{m},08$ à $0^{m},10$ d'épaisseur. On pouvait griller 5000 k. par 24 heures. Ces fours refoulaient tellement que la loi a fini par les interdire.

Four Spence. — Le four Spence (fig. 53 et 54), usité en Angleterre pour le grillage du minerai de cuivre, ressemble aux fours belges, mais n'a qu'un foyer *a;* la sole a jusqu'à 30 mètres de longueur, mais plus généralement de 10 à 15 mètres. La

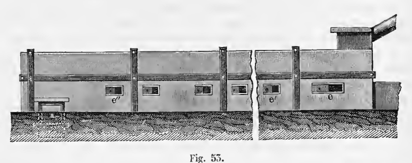


Fig. 53.

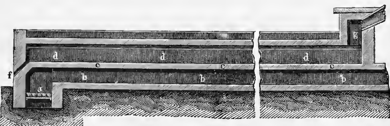


Fig. 54.

pyrite est chargée sur la sole par la porte *e*, la plus éloignée du foyer, sous une épaisseur de $0^{m},05$ à $0^{m},08$. L'air nécessaire à la combustion pénètre par l'ouverture *f*, qui sert également à la sortie du minerai grillé. Les portes de travail servant à remuer la poussière et à la faire avancer vers l'ouverture *f* à mesure que le grillage s'achève, sont en nombre variable avec la longueur du four : pour un four de 15 mètres il y a généralement 12 portes. Les portes ont $0^{m},3$ de longueur sur $0^{m},1$ de hauteur.

Avec cette disposition, à mesure que le grillage s'avance, le minerai est poussé vers la partie la plus chaude de la sole, où il rencontre le mélange gazeux le plus riche en oxygène. On suit ainsi une marche méthodique et rationnelle. On charge généralement toutes les heures, ou toutes les deux heures. Dans le premier cas, le grillage dure douze heures; dans le second, vingt-quatre heures. Généralement une charge est de 500 kilogr.

Comme dans les grands fours à moufle, le four Spence entraîne une grande

main-d œuvre; la manipulation exige l'ouverture fréquente des portes, et par suite détermine des modifications considérables dans le tirage : on est obligé de chauffer la sole à la houille, ce qui constitue une dépense importante; enfin, s'il y a des fissures dans la sole, il y a des rentrées d'acide carbonique qui nuisent beaucoup à la marche des chambres.

Le four Usiglio avait beaucoup de rapport avec le four Spence, mais on y évitait ce dernier inconvénient en employant la pyrite en roche comme combustible.

Four Hasenclever, pour le grillage de la blende. — M. Hasenclever a imaginé différents fours à poussière, notamment pour le grillage de la blende. Celui qu'il es-

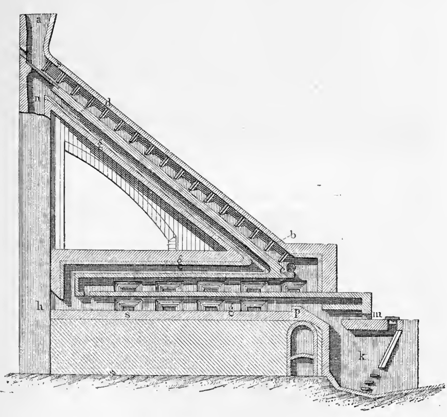


Fig. 55. — Échelle 1/100.

time le meilleur est représenté en coupe par la figure 55; il diffère des fours à moufle précédents en ce que la main-d'œuvre y est plus faible sur une partie de son développement; le mouvement du minerai y est automatique. Le minerai, passé au crible de 3 millim., est chargé par l'entonnoir *a;* il commence à se griller dans le canal *ab*, incliné à 45°. Comme l'angle sous lequel les poussières s'entassent naturellement est de 33°, le canal serait de suite obstrué à sa partie inférieure, si le minerai ne se trouvait arrêté dans son mouvement tous les 50 centimètres par des

tablettes *d* qui descendent jusqu'à quelques centimètres de la sole. Ces tablettes n'occupent pas toute la largeur du canal, mais laissent alternativement à droite et à gauche un espace vide pour le passage des gaz.

Le cylindre cannelé en fonte *c*, situé au bas du canal *ab*, est animé d'un mouvement de rotation très lent, et fait tomber peu à peu dans le moufle proprement dit *d* la poussière en partie grillée dans le canal. Des orifices latéraux permettent de remuer au besoin le minerai pour empêcher les obstructions.

Toutes les deux heures, l'ouvrier remue les poussières dans le moufle *d* et les fait progresser vers le fond, d'où elles tombent par le trou *o* sur une sole *s*, où on les brasse en les faisant avancer vers l'autel *p*, et quand elles y sont arrivées on les décharge par la porte la plus voisine.

La chaleur nécessaire au grillage est fournie par un gazogène *k*; l'air entre en quantité convenable par la porte *m*. Les gaz de la combustion, mélangés avec l'acide sulfureux dégagé sur la sole *s*, circulent par le canal *g*, *g*, *g* et se rendent par le carneau *n* dans la cheminée de tirage; ils entretiennent dans tout l'appareil une température suffisante pour fondre l'antimoine. Les derniers produits du grillage, trop pauvres pour être envoyés aux chambres de plomb, se trouvent donc perdus. Quant aux gaz dégagés dans le moufle *d*, ils remontent en zigzag le canal *ab*, et s'échappent par l'ouvreau *s* pour se rendre aux chambres à poussière, et de là aux chambres de plomb.

La consommation de combustible dans ces fours est d'environ 28 pour 100 du poids de la blende.

D'après l'inventeur, le minerai, au sortir du moufle, contient encore entre 1/2 et 1/3 de sa teneur primitive en soufre, qui se perd dans l'atmosphère à l'état d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique. Les essais faits jusqu'ici pour condenser ces acides n'ont pas réussi.

Dans les fours à poussières décrits jusqu'ici, on a recours à un combustible étranger pour fournir la chaleur nécessaire à la réaction. Les fabricants ont été conduits de bonne heure à utiliser la chaleur développée par la combustion des pyrites en roches pour cette opération : l'excès d'air qui avait traversé la charge de pyrites cassées servait à griller les pyrites en poussière. Dans les premiers essais tentés dans cette voie, on chargeait les poussières sur des tablettes au-dessus du lit de pyrites en roches, et on les remuait à des intervalles plus ou moins longs. Le grillage était très imparfait.

Four Olivier-Perret. — L'appareil de ce genre le plus perfectionné a été construit par MM. Olivier et Perret. Les figures 56, 57 représentent à l'échelle de $\frac{1}{100}$ la forme primitive des fours construits par les inventeurs.

Dans la partie A, munie d'une grille *b* à barreaux mobiles autour de leur axe, on brûle la pyrite en morceaux : le déplacement de ces barreaux fait tomber les résidus grillés dans le cendrier C, d'où on les extrait par la porte *c*. Les ouvertures nécessaires à l'accès de l'air sous la grille sont pratiquées dans cette porte, ou mieux dans la maçonnerie entre la porte et la grille; elles sont munies de registres. Le chargement de pyrites en roches se fait par les portes *d*, *d*.

La couche de pyrites en roches est d'environ $0^{m},70$.

En dessus de la cuve A est la chambre B, où se fait le grillage de la poussière.

Ce four à fin est divisé en étages par sept tablettes *a* en terre réfractaire, écartées de 0m,2 et épaisses de 0m,08. La pyrite en poudre est étendue sur ces tablettes en

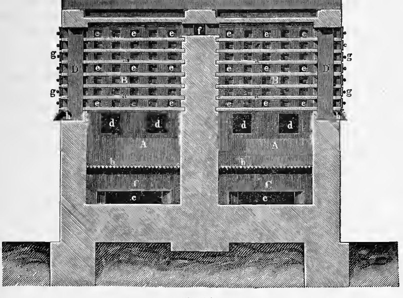


Fig. 56.

couche de 0m,05 d'épaisseur. Elle est portée au rouge par les produits gazeux

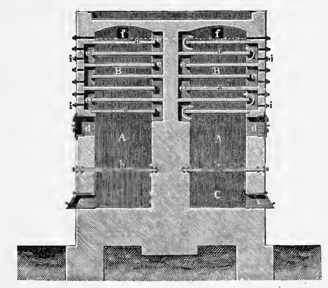


Fig. 57.

sortant de la cuve A, qui circulent sur tous les étages par les canaux en suivant le sens indiqué par les flèches, se chargent d'acide sulfureux, et sortent par la buse *f*

pour se rendre aux chambres. Les regards *i* permettent de suivre les progrès de l'opération; ils sont fermés par des tampons d'argile. Les ouvertures *g*, munies de portes en fer, servent à charger les tablettes : les résidus grillés sont retirés par le canal D, établi devant les tablettes, sur toute leur largeur. Pendant toute la durée du travail, ce canal D reste bouché par les résidus, de façon que les gaz soient forcés de circuler par les canaux *e*.

Le travail de ces fours est assez compliqué. La marche du four à roches A suit les règles ordinaires; nous n'y insisterons pas. Voyons comment on manipule les poussières. Une opération étant terminée, on vide d'abord le canal D par la porte *h*, puis on ramène le minerai grillé de la tablette inférieure dans ce canal, dont les dimensions sont déterminées de telle sorte qu'il soit ainsi rempli exactement au niveau de la plaque; on charge alors cette plaque de pyrites fraîches, puis on opère de même pour la seconde tablette, et ainsi de suite jusqu'à la plus élevée.

Ces fours sont groupés par quatre. Ils permettent de brûler à peu près parties égales de menu et de roches, en laissant de 4 à 5 pour 100 de soufre dans le menu. Leur hauteur (6 mètres environ) les rend d'un emploi difficile : on est en effet obligé de les construire en sous-sol, pour faciliter la manœuvre dans le four à fin.

La figure 58 représente en coupe verticale un modèle plus récent, construit par MM. Olivier et Perret, et qui présente une assez grande supériorité sur le précédent. A est la cuve du four à roche, la grille *b* à barreaux mobiles porte la charge et permet de faire tomber les résidus dans le cendrier C, d'où on l'extrait toutes les 24 heures par la porte *c*. Cette porte est disposée comme dans les fours anglais à roche décrits plus haut. Pour faciliter le travail du four à poussière, le cendrier est enterré de $0^m,60$ en dessous du sol de l'atelier : pour le vider on enlève les plaques de fonte qui forment le plancher F. La charge du four à roche se fait par le gueulard *d*, et le minerai s'élève jusqu'au seuil du gueulard, soit à $0^m,70$ en dessus de la grille.

Le four à fin B est formé de quatre dalles réfractaires *a*, de $0^m,09$ d'épaisseur et de 1 mètre de largeur utile; leur écartement est réduit à $0^m,13$ au lieu de $0^m,20$; les gaz provenant de la cuve circulent entre ces dalles, comme l'indiquent les flèches, et lèchent plus parfaitement les poussières que dans l'ancien modèle. La marche du four à poussière est aussi plus rationnelle; on charge la pyrite crue uniquement sur la dalle la plus élevée par la porte *g* correspondante; toutes les six heures, on fait descendre les charges d'un étage au moyen d'un rabot en fer que l'on fait passer par les portes *g;* les résidus grillés provenant de la dalle la plus basse tombent par deux trous *h* des deux côtés du gueulard *d*, dans le cendrier D, d'où on les retire par la porte *e*. De cette façon, à mesure que les poussières sont épuisées, elles rencontrent une atmosphère plus chaude et plus riche en oxygène; elles sont donc, par suite de cette marche méthodique, dans de meilleures conditions pour céder leur soufre. Aussi ne laisse-t-on que 0,5 à 1 pour 100 de soufre dans les poussiers en bonne marche. La roche retient de 2 à 3 pour 100 de soufre.

Après avoir circulé sur tous les étages, les gaz se rendent par les buses *f* dans les canaux D à large section, qui communiquent de place en place avec le grand carneau E, de façon à constituer de vastes chambres à poussières. Les caisses à nitrate sont logées dans un élargissement des canaux D.

La hauteur réduite de ces nouveaux fours facilite beaucoup le travail; en effet, la porte *g* la plus élevée n'est qu'à $1^m,75$ ou $1^m,80$ en dessus du sol de l'atelier.

Ces fours présentent de plus, sur ceux du type primitif, l'avantage de pouvoir être disposés en batteries, puisqu'ils n'ont d'ouvertures que sur une face.

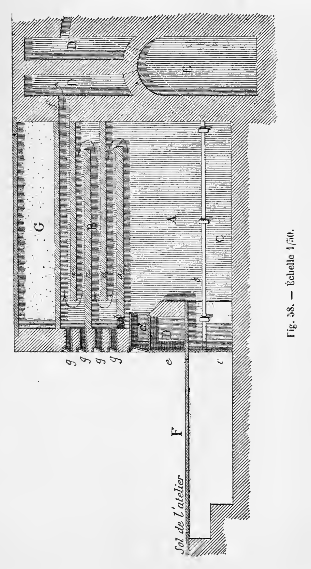


Fig. 58. — Échelle 1/50.

La grille *b* a $2^m,40$ de longueur utile, soit par conséquent $2^m,40$ de surface; on y brûle en moyenne 250 kil. par vingt-quatre heures, soit 104 kilogr. par mètre carré : chaque étage a $2^m,565$ de longueur, soit pour les quatre $10^m,26$. On y brûle 220 kilogr. par vingt-quatre heures, soit en moyenne 20 kilogr. par mètre carré et par jour.

Ainsi ce four permet de brûler à peu près parties égales de roches et de poussières.

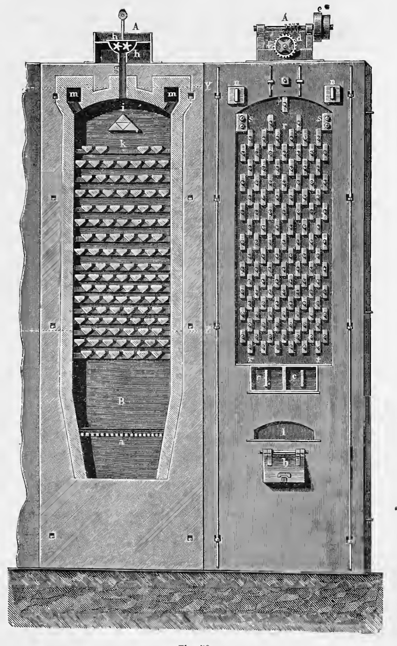


Fig. 59.

Fours pour brûler uniquement des poussières. Dans les fours mixtes, on ne peut

faire varier sensiblement les proportions relatives de minerai en roche et de minerai

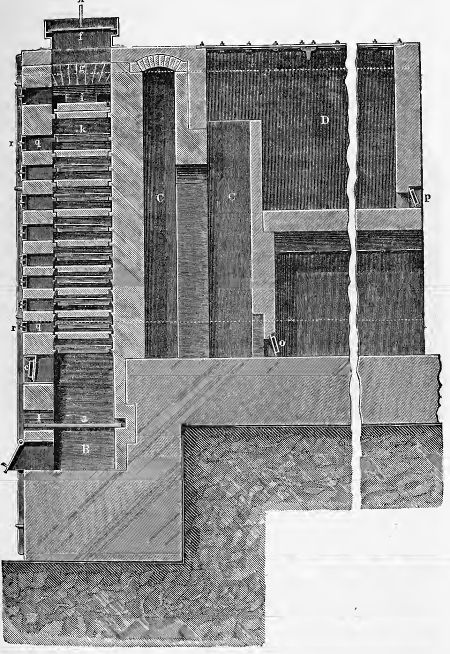


Fig. 60.

en poussières. Ils permettent de brûler à peu près les poussières produites par le

cassage des pyrites ordinaires, mais sont absolument insuffisants pour consommer les masses énormes de minerai fin produites par certaines mines.

Il a donc fallu chercher de nouveaux types pour utiliser les poussières. Nous décrirons deux fours satisfaisant à cette condition.

Four Gerstenhœfer. — Les figures 59, 60, 61 représentent à l'échelle de $\frac{1}{50}$ deux fours accouplés du système Gerstenhœfer.

La cuve de ces fours, construite en briques réfractaires, a une section de 0m,80 de profondeur sur 1m,30 de largeur et une hauteur de 5m,20.

Le minerai descend par gravitation, en tombant sur les prismes en terre réfractaire

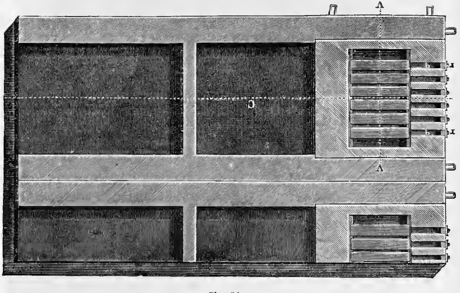


Fig. 61.

qui garnissent le haut de la cuve et le dispersent dans le courant de gaz chauds.

Pour mettre ce four en route, on commence par chauffer la cuve au blanc, au moyen d'un foyer provisoire *a*; l'ouverture *l*, qui a servi à introduire les barreaux de ce foyer, est murée, et l'air nécessaire à la combustion pénètre par la porte *b* du cendrier : le combustible est chargé par les portes *c*.

Pendant toute la mise en route des fours, le tirage est établi au moyen d'une cheminée provisoire, et toute communication avec les chambres est interrompue.

Lorsque le four est au blanc, on commence à introduire le minerai. Celui-ci doit être parfaitement sec, et en poussière fine et régulière; il est versé dans une grande trémie en bois, non figurée dans les dessins, qui surmonte l'appareil d'alimentation A, établi sur la plate-forme du four, et muni d'un distributeur mécanique, de façon à assurer une grande régularité à l'entrée du minerai dans le four.

Ce distributeur consiste en deux cylindres cannelés en fonte de 0m,08 de diamètre extérieur, dont les cannelures ont 0m,01 d'épaisseur et 0m,015 de profondeur. Ces deux cylindres engrènent l'un avec l'autre, et sont commandés à l'aide de la roue

dentée *d* par une vis sans fin montée sur un petit arbre de transmission, sur laquelle sont calées des poulies de diamètres différents, de façon qu'on puisse faire varier la vitesse des cylindres cannelés.

En dessus des cylindres est un couvercle *f* que l'on dispose à une hauteur variable : il sert à empêcher que le distributeur ne soit bourré par la masse de minerai placée dans la trémie; la poussière passe des deux côtés de ce couvercle, et tombe dans le demi-cylindre *h*, qu'elle remplit et tient fermée de manière à s'opposer à la sortie des gaz; celle qui est entraînée par les cannelures tombe par la fente *g* sur le prisme *i* en terre réfractaire, qui la divise et la fait tomber régulièrement sur les quatre prismes *k* en terre réfractaire de la première assise. Elle forme un petit talus sur le dos de ces prismes; puis, une fois ces talus formés, la poussière qui arrive tombe sur une seconde série de prismes identiques, au nombre de sept, puis sur une troisième de six barreaux, et ainsi de suite. Il y a seize étages, comprenant alternativement sept barreaux et six barreaux, de façon que les pleins d'une série correspondent aux vides de la précédente et de la suivante.

En mettant le four en marche, on ne donne aux cylindres distributeurs qu'une vitesse d'un tour en cinq minutes, ce qui correspond à une durée de sept heures environ pour le remplissage du four. Quand le minerai, en tombant d'étage en étage, est arrivé au quatrième rang de barreaux, compté à partir du bas, la chaleur produite par sa combustion est suffisante pour entretenir dans le four une température convenable. On supprime alors la grille *a*, on mure définitivement la porte *l*, on nettoie le cendrier B, et on supprime toutes les ouvertures provisoires : on laisse encore, pendant quelques instants, le four en communication avec la cheminée d'appel, pour donner à l'air et à l'acide sulfureux le temps de chasser l'acide carbonique contenu dans la cuve et les carneaux, puis on bouche complètement la communication avec la cheminée, et on met le four en rapport avec les chambres. On augmente alors peu à peu la vitesse des distributeurs, et on la porte à un tour par minute.

Une fois le four en marche, l'air n'entre plus qu'en bas du cendrier par la porte à charnière *b*, qu'on peut ouvrir plus ou moins. Les gaz s'échappent par quatre buses *m*, munies de regards *n* destinés à leur nettoyage; de là ils débouchent dans la partie supérieure du carneau C, où ils prennent un mouvement descendant qui facilite la précipitation des poussières, et enfin ils arrivent dans la chambre à dépôt D, d'où ils se rendent aux chambres de plomb. Les ouvertures *o* et *p*, fermées en marche par des portes en fer, servent à vider les chambres à poussières. La chambre D a le ciel formé de plaques de tôle ou de fonte sur lesquelles on sèche le minerai avant de le jeter dans la trémie.

La face antérieure de la cuve est armée d'une plaque de fonte, dans laquelle sont pratiquées des ouvertures rectangulaires *q* correspondant aux vides qui existent entre les barreaux réfractaires, et fermées par une petite porte, dont le centre est percé d'un trou ou regard bouché par un tampon d'argile. Ces regards servent à observer la marche du grillage.

Toutes les trois heures environ, on nettoie les intervalles des barreaux avec des tiges à crochet introduites par les portes *q*. On doit également faire tomber de temps à autre les poussières qui s'amassent dans le haut du four : cette opération a lieu par les ouvertures *s*, *s*.

Dans les premiers appareils du système Gerstenhœfer, on se croyait obligé d'injecter, à l'aide d'un ventilateur, de l'air chaud; mais on a reconnu que cette complication est inutile pour le grillage des pyrites de fer ou de cuivre de richesse ordinaire. Tout au plus serait-on obligé d'y recourir avec des minerais d'une combustion difficile, comme la blende.

La marche de ce four est très méthodique, le minerai et l'air se meuvent en sens inverse; par suite le minerai rencontre des gaz d'autant plus riches en oxygène, que sa désulfuration est plus avancée : circonstance propre à améliorer le grillage.

Dans un four de cette espèce, quelques industriels brûlent jusqu'à 5000 kilogr. de pyrite par jour; mais il semble qu'on se tient de préférence autour du chiffre moyen de 3000 kilogr. Dans ce cas, on doit vider le cendrier toutes les six heures.

Bien que l'alimentation de ces fours se fasse automatiquement, et avec la plus grande régularité, il n'en est pas moins vrai que leur bonne marche exige beaucoup de surveillance et d'habileté de la part de l'ouvrier à qui ils sont confiés, et qui doit veiller avec grand soin à entretenir les barreaux propres.

Lorsque le grillage s'exécute dans des conditions normales, la zone de température maximum se trouve à peu près au milieu de la cuve : là on atteint le blanc; en haut les barreaux ne sont qu'au rouge sombre; en bas, le four est noir.

Si l'on admet une proportion d'air trop forte, la zone de température maximum s'élève et le four s'échauffe; si elle est trop faible, il se refroidit par en bas.

Lorsque la température du four devient trop élevée, on y remédie soit en diminuant l'arrivée de l'air, soit en augmentant la vitesse de la distribution du minerai. Si l'on observe un commencement de fusion, et la formation d'agglomérations, il faut se hâter de refroidir le four, en mélangeant des résidus grillés à la pyrite dans la caisse d'alimentation.

Le four de Gerstenhœfer a été abandonné dans beaucoup des usines qui l'avaient installé.

Un des principaux reproches qu'on lui a faits consiste dans la fragilité des barreaux réfractaires qui constituent son organe essentiel; toutefois avec un bon choix de matériaux et des soins apportés à la construction du four et à sa mise en route, cet accident est assez rare. Il faut surtout s'attacher à le chauffer très lentement (pendant deux ou trois semaines) avant d'atteindre la température blanche; d'ailleurs un barreau cassé peut être remplacé, et ne gêne pas beaucoup la marche du four; quoi qu'il en soit, on voit dans la fragilité des barreaux une cause d'entretien assez dispendieuse.

En second lieu, le vent entraîne de très grandes quantités de poussières, qui tendent à boucher tous les passages, et qui, malgré les vastes chambres à poussières annexées à ces fours, arrivent jusqu'aux chambres de plomb, où elles souillent l'acide d'une forte proportion de sulfate de fer, très gênant lors de la concentration.

Certains praticiens trouvent que le grillage est très bon dans ce four; d'autres se plaignent du contraire; il est probable que les divergences d'opinion viennent de ce qu'on ne donnait pas partout au minerai une finesse assez grande.

Quoi qu'il en soit, si ce four appliqué au traitement des pyrites, spécialement appliquées à la fabrication de l'acide sulfurique, n'a pas rempli toutes les espérances qu'il avait fait naître, il n'en paraît pas moins constituer un instrument précieux

pour la métallurgie, en permettant d'atteindre, avec des minerais pauvres, une régularité de grillage remarquable, tout en donnant des gaz suffisamment riches pour le travail des chambres.

Four Malétra. — Au lieu de compliquer la distribution du minerai dans les fours à poussier, divers fabricants s'étaient attachés à utiliser les fours à étages

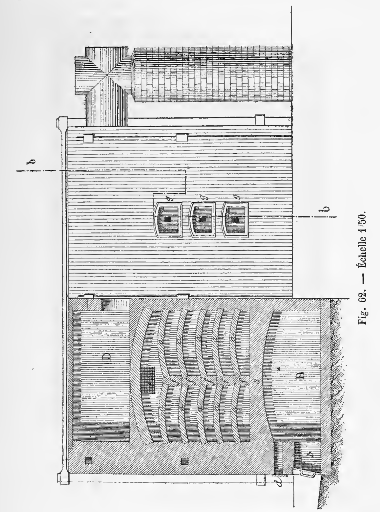


Fig. 62. — Échelle 1/50.

pour la combustion des pyrites en poussières ; le four Malétra est le premier qui ait donné une solution à la fois simple, complète et économique du problème. N'ayant pas été breveté, il est resté longtemps secret ; mais il se répand de plus en plus, en France et à l'étranger.

Les fig. 62 et 63 représentent la coupe longitudinale et une coupe transversale d'un massif de fours Malétra, dans lequel quatre fours sont groupés. Le minerai est étalé sur les tablettes a en dalles réfractaires, sous une épaisseur de 4 à 5

centimètres, et remué toutes les heures avec un râteau que l'ouvrier introduit par les portes de travail *g*, qu'il a soin de refermer aussitôt et de luter. Toutes les quatre ou six heures, l'ouvrier fait tomber les poussières étalées sur la sole *s* dans la cave B, puis il fait descendre le restant de la charge d'un étage, de façon que la tablette supérieure soit libre pour un chargement de pyrite fraîche. Dans cette manœuvre il a soin de bien étaler les poussières à chaque étage.

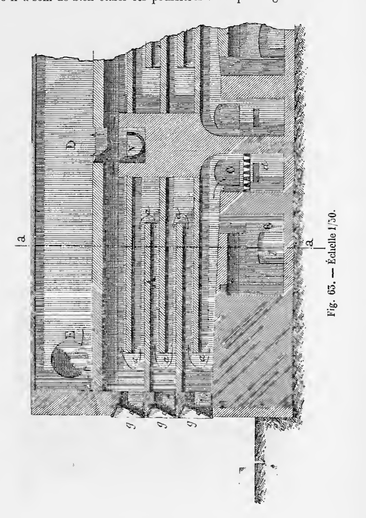


Fig. 63. — Échelle 1/30.

Le cendrier B est vidé toutes les six ou toutes les douze heures par l'ouverture B, qui est fermée par une porte en fer. Il faut, pour cette manœuvre, employer une pelle à long manche, ce qui oblige à laisser un assez grand écartement entre les massifs des fours.

L'air nécessaire à la combustion pénètre par la porte *s*, munie d'un registre (l'ouverture de cette porte ne devrait pas être vue dans la coupe *aa*), puis circule entre les divers étages en se chargeant progressivement d'acide sulfureux, chauffe

la cage à nitrate, s'il y en a une, puis se rend dans la chambre à poussière D, et enfin s'échappe par le canal E.

Le foyer C ne sert qu'à la mise en route, sa porte est ensuite murée définitivement. On peut du reste le supprimer et mettre le four en train en brûlant du bois sur la sole *s*, ou en établissant une grille provisoire dans le canal de la cave.

L'écartement entre les dalles des différents étages est exagéré dans le dessin. Il varie entre 9 et 10 centimètres.

Lorsqu'au lieu d'adopter la disposition des fours par groupes de quatre, on veut en mettre un certain nombre en batterie, il faut faire plusieurs modifications de détail au dessin ci-joint. Le foyer C doit être supprimé, comme nous avons vu qu'on peut le faire; les caves ne peuvent plus être vidées séparément à moins qu'on ne transporte sur la façade les portes *b*, ce qui force à donner une grande profondeur à la halle des fours: on peut, quand la disposition des lieux le permet, faire communiquer toutes les caves, où circule un petit train de wagonnets recevant les cendres.

Dans la plupart des fours Malétra, chaque étage, sauf le dernier, est divisé en deux par les sommiers 5 en terre réfractaire qui supportent les dalles. Les portes *g* étant en face de ces sommiers, gênent un peu l'ouvrier qui est obligé de travailler de côté, sauf pour charger le premier étage; cette disposition force à ne donner à chaque moitié d'étage pas plus de 60 à 70 centimètres. Mais cette disposition n'est pas obligatoire. On peut très bien supprimer les sommiers, en donnant aux dalles plus d'épaisseur et plus de flèche; dans ce cas les fours ont une largeur de 1 mètre à $1^m,10$.

Lorsque ce four est en bonne allure, l'étage supérieur est au rouge vif, et l'étage inférieur complètement noir. On peut y brûler les poussières en ne laissant jamais 1 pour 100 de soufre dans les résidus, et même descendant à 0,5 pour 100 en produisant des gaz à 7,5 et 8,5 pour 100 d'acide sulfureux en volume.

Avec des pyrites riches, la marche de ce four est assez élastique; certains fabricants, en forçant la production, brûlent jusqu'à 3000 kilog. (?) de poussières par jour dans un massif de quatre fours semblables à ceux qui sont figurés ci-dessus : ce chiffre est très élevé, il convient de compter sur une combustion de 2000 à 2400 kilog., soit 35 à 36 kilog. par mètre carré.

Ce four, excellent pour brûler la pyrite riche, convient moins dès que la pyrite est pauvre; il ne faut pas descendre en dessous de 35 pour 100.

APPAREILS POUR LA TRANSFORMATION DE L'ACIDE SULFUREUX EN ACIDE SULFURIQUE.

Conduites entre les fours et les chambres. — Les gaz sortent des fours à une température très élevée, variable, ainsi que nous l'avons vu, suivant les fours. Comme le travail des chambres de plomb exige que la température du mélange gazeux, à l'entrée, ne dépasse pas 40 à 60°, il faut interposer entre les fours et les chambres des appareils réfrigérants. On abaisse déjà la température quand on dispose sur les fours des chaudières à concentration, mais ce refroidissement n'est pas suffisant; d'ailleurs beaucoup de fabricants n'emploient pas ce moyen pour éviter les

dangers d'une fuite d'acide arrivant dans le four. Dans les usines modernes, on adopte le moyen le plus simple et le plus économique à la fois, qui consiste à faire passer les gaz des fours dans une tour à concentrer de Glover. Dans les anciennes usines, on prolongcait la conduite de départ des fours par un carneau de maçonnerie, dont le ciel était formé par le fond de chaudièrcs à concentration. Toutefois ce canal ne doit pas avoir une trop grande longueur, sans cela la maçonnerie serait attaquée si les gaz se trouvaient amenés à la températurc à laquelle l'acide nitrique commence à se condenscr. Mais ce moyen était presque toujours insuffisant, aussi était-on forcé à faire circuler les gaz dans des appareils appelés *réfrigérants*, qui consistaient en longs canaux en plomb à section rectangulaire sur lesquels circulait de l'eau. Ces réfrigérants s'attaquaient très vite et étaient d'un cntretien très coûteux.

Au départ des fours, quand la conduite est en l'air, au lieu de construire des canaux très encombrants en maçonnerie qui conservent aux gaz leur chaleur, on les mène souvent par des tuyaux en fonte tels que ceux représentés fig. 64. Ces

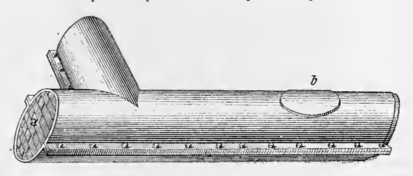


Fig. 64.

tuyaux sont généralement cn deux pièces réunies par des boulons : cette disposition permet de les démonter plus facilement. De plus, comme les poussières entraînécs protègent le bas des tuyaux contre les vapeurs acides, on peut souvent se contenter, lorsqu'ils sont trop corrodés, de changer la partie supérieure. Il est bon de disposer de place en place des regards *b* pour nettoyer l'intérieur. Les coudes sont formés par des pièces en T dont un des bouts est bouché par une porte en maçonnerie, quc l'on démolit pour visitcr l'intérieur des tuyaux.

Malgré les chambres à poussières, il y a toujours des dépôts formés dans l'intérieur de ces tuyaux. Ces dépôts sont quelquefois pulvérulents, quelquefois très durs, quelquefois ils sont complètement inbibés d'acide et formés en partie de sulfate de fer basique.

Lorsque les pyrites sont arsenicales, l'acide arsénieux se sublime dans ces canaux et souvent on peut le voir à l'œil nu sous forme de paillettes brillantes. On trouve généralement les poussières plus riches en sélénium ou en thallium que le minerai employé.

CHAMBRES DE PLOMB.

Nous avons déjà fait ressortir qu'une des difficultés spéciales à cette industrie consiste dans l'emploi de masses énormes de gaz qui ne réagissent que lentement et qu'il faut par conséquent emmagasiner pendant plusieurs heures. Il faut donc recourir à l'emploi de vases réellement immenses, formés de matériaux inattaquables aux vapeurs acides et à l'acide sulfurique, présentant des garanties absolues d'étanchéité, et enfin d'une installation et d'un entretien assez peu dispendieux pour être réellement pratiques.

CHOIX DES MATÉRIAUX POUR CONSTRUIRE LES CHAMBRES.

Nous avons vu que, dès le début de cette industrie, lorsqu'on commença à recourir à l'emploi de vastes appareils, on a employé le plomb pour les construire; c'est en effet de tous les métaux usuels le seul qui résiste convenablement aux réactifs employés à la fabrication de l'acide sulfurique. Ce métal présente de grands avantages; il est malléable et se soude sur lui-même très facilement : il se prête donc à la construction de pièces de toute forme et de toute dimension; après usage, il perd peu de sa valeur commerciale et les boues de sulfate de plomb retirées des vieilles chambres peuvent servir à régénérer le métal; par contre, il est très lourd et trop mou pour qu'on l'emploie sans recourir à de grandes charpentes pour consolider les appareils, enfin son prix élevé rend très onéreux les frais de premier établissement.

On a proposé diverses substances pour la construction des chambres de plomb et on a essayé successivement tous les corps capables de se réduire en lames minces : plaques de schiste, de basalte fondu, de verre, de poterie, de gutta-percha, etc. Les premiers de ces corps devaient être soudés ensemble avec un mélange de soufre et de sable fin, ou de verre pilé; le prix de revient était certainement moins élevé que celui du plomb, mais ils nécessitaient l'emploi d'un très grand nombre de joints dont il était très difficile de garantir l'étanchéité absolue : ils résistaient moins bien que le plomb à l'action prolongée des acides et se prêtaient beaucoup moins que lui aux réparations et à l'établissement des raccords nécessaires.

La gutta-percha qui possède, comme le plomb, la propriété de se souder facilement sur elle-même, ne présente pas ces inconvénients, et comme elle est beaucoup plus légère que le plomb, elle pourrait, malgré son prix élevé, coûter réellement moins cher; mais elle commence déjà à se ramollir à la température des chambres de plomb, et se laisse corroder par les vapeurs nitreuses; d'après Krafft la gutta-percha est attaquée dans les chambres six fois et demie plus vite que le plomb.

Le plomb est donc, en réalité, la seule matière utilisable pour la construction des chambres : reste à savoir quelle qualité il vaut le mieux employer. La pratique des fabricants anglais a indiqué depuis longtemps la solution, car ils recherchent de préférence au plomb vierge le métal provenant de la refonte des vieux plombs,

et qui se trouve très impur, et durci par un peu d'antimoine provenant des tampons, matrices, etc., employés dans les usines.

Les expériences suivantes confirment ces indications tirées de la pratique :

Calvert et Johnson[1] ont comparé, au point de vue de l'attaque par l'acide sulfurique, le plomb ordinaire du commerce, le plomb vierge et le plomb chimiquement pur. Les essais ont été faits sur des plaques de 1 mètre carré mises à digérer dans seize litres d'acide pendant dix jours, à une température comprise entre 18° et 20°. Les plaques de plomb impur avaient la composition suivante :

	Plomb ordinaire	Plomb vierge
Plomb.	98,82	99,21
Étain.	0,39	0,01
Fer.	0,36	0,32
Cuivre.	0,40	0,44
Zinc.	traces	traces
	99,97	99,98

On a constaté les pertes suivantes :

Densité de l'acide		pur	Plomb vierge	ordinaire
1,842 = 66°B		201gr70	134,20	67,70
1,705	60	19,70	66,50	8,55
1,600	56	16,20	10,54	5,55
1,526	50	6,86	5,34	2,17

Des plaques de même composition ont été immergées dans de l'acide venant des chambres et pris aux chaudières à concentration, il marquait 63°B, sa densité était 1,746. La température a été maintenue entre 40° et 50°. — Deux essais ont donné les résultats suivants :

pur	Plomb vierge	ordinaire
55,00	50,84	49,67
57,41	49,67	51,91

Ces expériences montrent d'une façon très nette que le plomb est attaqué d'autant plus énergiquement qu'il est plus pur et que l'acide est plus concentré.

M. Hasenclever[2] a constaté le même fait en chauffant avec de l'acide à 54°B du plomb presque pur contenant :

Plomb.	99,9941
Argent.	0,0006
Cuivre.	0,0008
Antimoine.	0,0040
Fer.	0,0005
	100,0000

L'attaque était déjà manifestée à 40° par l'apparition de petites bulles de gaz,

1. Comptes rendus, LVI, p. 140.
2. Wagner's Jarherb, 1872, p. 239.

à 80° il se dégageait abondamment de l'hydrogène sulfuré; mais le même plomb, fondu avec une petite quantité d'antimoine, ne donnait qu'un dégagement à peine appréciable à 100°; à 140° il est devenu plus sensible.

Bauer [1], ne s'est pas placé au point de vue qui nous occupe actuellement, puisqu'il a opéré sur de l'acide concentré et à des températures beaucoup plus élevées que celles qu'on rencontre dans les conduits des chambres; cependant les résultats de ses expériences n'en sont pas moins importants à noter et présentent de l'intérêt en ce qu'on peut en tirer profit pour ce qui concerne les chaudières à concentration.

Il a soumis à l'action de l'acide sulfurique à 60°B, chauffé à des températures croissantes, du plomb pur et différents alliages à base de plomb : dans chaque essai il traitait 2 décigr. de plomb ou d'alliage par 50^{cc} d'acide.

1° Plomb pur : à 175° dégagement sensible de gaz, qui va en augmentant quand la température s'élève; entre 230 et 240° attaque très brusque du métal qui est presque immédiatement transformé en sulfate de plomb avec dégagement d'acide sulfureux, d'oxygène et formation de soufre [2].

2° Alliages de plomb et de bismuth :

a. 10 pour 100 de bismuth, la réaction commence à 150°; à 190° la dissolution du métal est complète.

b. 4 pour 100 de bismuth, la réaction est plus rapide et l'attaque s'achève entre 130 et 140°.

c. 0,75 pour 100 de bismuth; la réaction est subite et complète vers 160°.

3° Alliages de plomb et d'antimoine :

a. 10 pour 100 d'antimoine. Réaction tranquille, ne commençant qu'à 190°, terminée entre 230° et 240°.

b. 1 pour 100 d'antimoine. Réaction très lente, commençant vers 230° et finissant à 280°.

4° Alliages de plomb et d'étain :

10 pour 100 d'étain. Le phénomène se présente comme en 2° *a*, et finit subitement à 200°.

5° Alliage de plomb avec l'arsenic :

10 pour 100 d'arsenic : comme pour 3° *a*.

6° Alliage de plomb avec 1 pour 100 de cuivre : comme pour 3° *b*.

7° Alliages de plomb et de platine :

a. 10 pour 100 de platine. Réaction lente et incomplète ne se terminant qu'à 280°

b. 1 pour 100 de platine. Décomposition complète et subite entre 260 et 280°.

Ainsi une petite proportion de cuivre ou d'antimoine augmente la résistance du plomb à l'action de l'acide sulfurique concentré et chaud. Le bismuth et l'étain sont au contraire très nuisibles.

1. Wagner's Jarherb, 1875, p. 364.

2. C'est sans doute à cette réaction qu'il faut attribuer un phénomène, assez rare du reste, que l'on constate dans les chaudières à concentration où l'on observe un dégagement violent de gaz ressemblant à une ébullition, accompagné d'une production de soufre : ce dégagement est difficile à arrêter une fois produit, sans doute par suite de la réaction du soufre déjà formé sur l'acide sulfurique.

Construction des chambres de plomb (Fig. 65). — Pour pouvoir vérifier facilement l'étanchéité des chambres et pour déterminer la circulation par gravité des

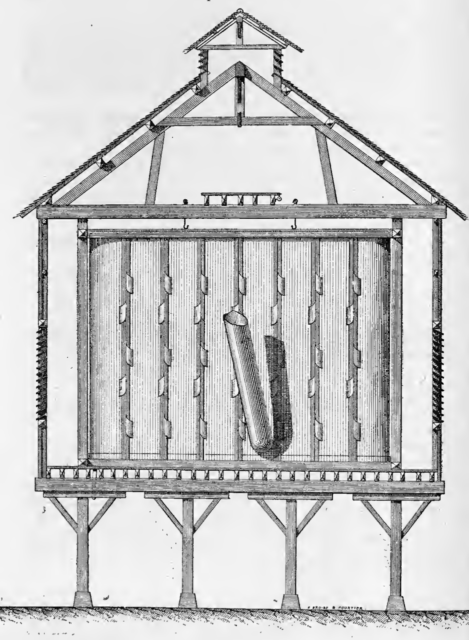


Fig. 65.

liquides qui y sont produits jusqu'aux réservoirs et aux vases de concentration, on

a depuis longtemps renoncé à construire ces appareils sur le sol et, dès lors, on a pris le parti de les élever assez pour utiliser comme ateliers et magasins l'espace libre situé en dessous.

Charpente des chambres. — Il faut donc établir un système de charpente pour supporter la carcasse en bois de la chambre et l'énorme poids de plomb qui la constitue. Suivant la disposition de l'usine et la destination du rez-de-chaussée on élève plus ou moins cette charpente et on la supporte soit sur des murs en maçonnerie, soit sur des piliers en pierres ou en briques, soit sur des poteaux en bois ou en fonte.

Quand on emploie des piliers en briques, ou en pierres (non calcaires si c'est possible), il est bon de les préserver, par une bonne couche de goudron, contre les fuites d'acide.

Les piliers en fonte durent presque indéfiniment quand on a soin de les couvrir d'une peinture entretenue en bon état.

Le plus souvent, quand les chambres ne sont pas établies à une grande hauteur au-dessus du sol, on préfère, au moins pour les supports intermédiaires, des poteaux en bois (chêne, ou pitch-pine de préférence) supportés par des dés en pierre solidement fondés sur un bon lit de béton. Quand ces poteaux n'ont pas plus de 3^m,50 à 4 mètres de haut, on peut prendre, comme équarrissage, une section carrée de 0^m,24 de côté.

Sur ces poteaux, on fait porter par l'intermédiaire de sous-poutres, renforcées par des contre-fiches, des poutres moisées; pour une hauteur de chambre de 6 mètres et un entre-axe de 3^m,5 à 4 mètres; on prendra des poutres de 0^m,30 sur 0^m,35. La longueur de ces poutres est déterminée de façon à ce qu'elles portent en dehors de la chambre un couloir de 0^m,80 de largeur.

Quand ces poutres portent sur les murs, on couronne ceux-ci d'une semelle de bois de 0^m,05 d'épaisseur soigneusement nivelée.

Les solives du plancher des chambres portent sur ces moises et ont généralement un écartement de 0^m,30 d'axe en axe : on cloue dessus un plancher en planches de 27 millimètres, en ayant soin de bien loger les pointes dans l'épaisseur du bois, pour ne pas déchirer plus tard les feuilles de plomb.

En dessus de ce plancher se dresse la charpente de la chambre composée de potelets verticaux assemblés dans deux sablières. Tantôt ces potelets sont libres du haut en bas, tantôt ils sont entretoisés. Pour une hauteur de chambre de 6 mètres, on donne aux potelets ordinaires une section carrée de 0^m,15 à 0^m,175, la poutrelle ordinaire est de bonne dimension, les poteaux corniers sont d'équarrissage un peu plus fort. L'entre-axe des potelets est d'environ 1 mètre quand ils sont isolés, de 1^m,40 environ dans le cas contraire. Les entretoises sont en bois rond équarri de 0^m,07 sur 0^m,17, légèrement entaillé dans les poteaux, sur leur face interne (fig. 75), on les écarte de 1^m,20 à 1^m,40 de distance. Par cette disposition, on maintient la surface du plomb à quelque distance des poteaux; il est ainsi refroidi partout et la visite en est facile. Cette précaution consistant à écarter la lame de plomb des bois est essentielle à observer, sinon le plomb non refroidi s'attaque rapidement contre les poteaux, et il est très difficile de faire les réparations. C'est pour cette raison que plusieurs fabricants soigneux adoptent pour les potelets une disposition différente consistant à les assembler sur la sablière, le grand axe de la section étant

perpendiculaire à l'axe de la sablière (fig. 75 *c*), de façon que le plomb ne puisse tout au plus toucher le bois que suivant une arête.

Dans un certain nombre d'usines du midi de la France et dans la plupart des usines anglaises, pour diminuer les frais de construction des chambres, on les installe en plein air, sans les protéger sur aucune face. Dans ce cas, il faut avoir soin de donner au ciel une certaine inclinaison pour faciliter l'écoulement des eaux pluviales. Cette disposition économique est tout au plus acceptable dans les climats très peu variables, comme celui de l'Angleterre; mais, sur le continent, on y a renoncé presque partout, à cause des dérangements occasionnés dans la marche de la fabrication par les variations de la température, l'action du vent, la pluie, les neiges, etc. On construit donc les chambres dans de véritables bâtiments, clos de murs, ou de pans de bois, et recouverts de toits. On laisse d'habitude entre les murs et les chambres un chemin de service de $0^{m},80$ de largeur, qui prend une argeur de $1^{m},50$ environ entre les chambres.

Construction des parois. — On choisit pour la construction des parois des chambres des feuilles de plomb de la plus grande largeur possible (3 mètres environ), de façon à diminuer le nombre des soudures. Il faut avoir grand soin de déterminer ces dimensions de façon que les soudures ne soient nulle part recouvertes par les poteaux. Enfin, en vue des réparations ultérieures, il est très prudent de faire toutes les lignes de soudure sur la face extérieure.

On a adopté en France généralement l'épaisseur de 3 millimètres pour toutes les parois (poids au mètre carré 34,056); en Angleterre, on emploie souvent des feuilles de $2^{mm},6$ pour les parois (6 livres au pied carré, soit $29^{k},22$ au mètre), sauf à prendre du plomb de $3^{mm},03$ (7 livres au pied carré, soit $34^{k},400$ au mètre) pour le ciel, les parois de front, et parfois la première chambre. Il est inutile de donner une surépaisseur au fond de la chambre, car il est protégé contre les variations de température par la couche d'acide qui le recouvre, et contre l'attaque par l'enduit de sulfate de plomb qui le tapisse, il n'est rapidement corrodé que si l'on n'a pas soin d'empêcher l'acide nitrique d'arriver jusqu'à lui. Une chambre bien construite et bien conduite peut durer de dix à quinze ans sans réparations importantes.

Nous avons vu que l'étain facilite l'attaque du plomb par l'acide sulfurique, on ne peut donc songer à faire les raccords entre les pièces de plomb avec la soudure ordinaire (3 p. de plomb, 1 d'étain). On a recours à la soudure *autogène* inventée par Desbassyns de Richemond. Cette soudure faite par de bons ouvriers, sur des surfaces bien nettes, est plus solide que les feuilles de plomb elles-mêmes, à cause de sa plus forte épaisseur[1]. Pour établir les parois des chambres, on montait ancien-

1. Pour souder à la soudure autogène, l'ouvrier plombier se sert d'un chalumeau représenté par la figure 66, alimenté d'air et d'hydrogène par deux tuyaux de caoutchouc aboutissant aux deux robinets *a*, *b* qui servent à régler les deux courants. Le mélange inflammable se produit dans la partie *c*, *d* portant un ajutage mobile *e*. Les deux robinets *a*, *b* qui sont munis de longues clefs permettent à l'ouvrier de régler l'intensité des courants, pour faire varier les dimensions de la flamme et maintenir un excès d'hydrogène pour qu'elle soit réductrice.

Fig. 66.

Le gazogène représenté par la figure 67 contient du zinc et de l'acide sulfurique étendu, il fournit

nement chaque feuille en place : pour cela on commençait à étaler la feuille à plat, la face extérieure en bas, devant sa position définitive ; on posait à 25 centimètres du rebord supérieur une pièce solide de bois rond, et on la fixait à la feuille par des attaches qui embrassaient cette pièce et étaient soudées par leurs deux extrémités à la feuille. En soulevant la pièce de bois avec un treuil ou un palan différentiel, de façon à lui faire suivre la paroi, on déroule peu à peu la feuille de

l'hydrogène à la demande du chalumeau. L'air nécessaire est envoyé par le soufflet représenté figure 68, que manœuvre, au moyen du levier D, un apprenti assis sur la boîte qui enveloppe les cuirs.

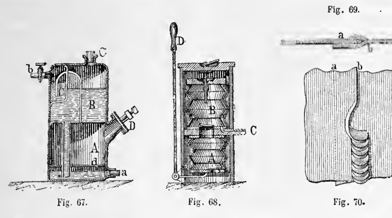


Fig. 67. Fig. 68. Fig. 69. Fig. 70.

On doit autant que possible chercher à souder à plat les feuilles de plomb l'une sur l'autre. Dans ce cas, on fait déborder une des feuilles sur l'autre de 4 ou 5 centimètres (fig. 69), on décape soigneusement au grattoir les deux parties *a*, *b* en contact, puis on dirige le dard du chalumeau, long de 7 à 8 centimètres, sur le bord de la feuille supérieure de façon à fondre le plomb qui fait corps avec la feuille inférieure. Pour renforcer la soudure il est bon de tenir dans la flamme une baguette de plomb qui fond et vient augmenter l'épaisseur de la soudure. Si l'ouvrier maintenait trop longtemps le dard du chalumeau au même point, il fondrait et percerait les feuilles ; il doit donc être assez exercé pour relever son chalumeau juste au moment où le plomb est suffisamment chaud pour commencer à fondre la feuille inférieure et faire corps avec elle. Pour assurer la soudure, il est bon de la *repasser*, c'est-à-dire une fois une ligne terminée de refondre le bourrelet afin qu'il soit bien homogène.

Quand les feuilles à souder sont verticales, l'opération est beaucoup plus délicate. On ne peut presque pas faire usage de la baguette, et le plomb fondu tend toujours à couler entre les deux feuilles, il faut donc avoir un dard très court et éloigner la flamme juste au moment où la fusion commence et laisser à la gouttelette le temps de se consolider un peu après chaque coup de chalumeau. Il faut aussi procéder de bas en haut, de façon que chaque gouttelette en se solidifiant forme un ressaut qui retient les gouttes de plomb fondu. La soudure *montante* (fig. 70) est donc beaucoup plus délicate et plus longue à exécuter que la soudure *plate* : elle est aussi moins solide.

Un bon ouvrier peut faire 7 ou 8 mètres de soudure plate, ou 3 mètres de soudure montante à l'heure.

Ajoutons encore quelques détails sur la soudure autogène.

Il est à peu près impossible de faire une soudure au plomb suivant une courbe convexe vers la terre. Si donc on a à raccorder et souder sur place deux tuyaux A et B horizontaux ou peu inclinés (fig. 71), il serait impraticable de chercher à les souder tout autour en dehors. On doit pratiquer une échancrure aux deux bouts à raccorder, puis on introduit le tuyau B dans le tuyau A légèrement embouti, et par l'ouverture béante restant entre les deux échancrures, on introduit le chalumeau et on soude par l'intérieur les deux tuyaux, ensuite on recouvre l'ouverture par une plaque de plomb C, que l'on soude facilement.

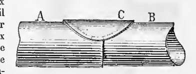


Fig. 71.

Si l'on a à raccorder un tuyau B par exemple sur une feuille verticale A (fig. 73) et qu'on ait

plomb qui vient s'appliquer en place. On replie le rebord sur la sablière supérieure, on l'y fixe par quelques clous et l'on coupe les attaches. Cette opération est très facile, mais oblige à relier ensuite les feuilles par des soudures montantes. Cette méthode peut d'ailleurs s'employer pour lever plusieurs feuilles soudées ensemble.

Dans la plupart des usines on opère autrement. On établit sur le plancher de la chambre un plancher volant dont la face supérieure est parfaitement plane, et qui a comme largeur la hauteur de la chambre et comme longueur un peu plus que trois fois la largeur d'une feuille de plomb. Sur ce plancher, on soude à plat trois feuilles et on y applique les attaches qui doivent les fixer plus tard à la charpente. Les soudures sont ainsi faites sur la face extérieure de la chambre. On replie le bord supérieur sur la tranche du plancher et on l'y cloue. Ces préparatifs exécutés, on fait pivoter le plancher sur son arête inférieure et on le dresse ; on rapporte le bord des feuilles sur la sablière supérieure, puis on fait avancer le plancher volant, pour recommencer la même opération. On monte ainsi toutes les parois verticales par bandes verticales de 9 mètres environ, que l'on soude ensuite par soudures montantes faites en dehors. Les feuilles d'angles sont arrondies sans attaches à l'angle, et on a soin que la soudure soit faite sur les faces planes.

La figure 75 montre un certain nombre de types d'attaches (*a*, *b*, *c*, *d*, *e*) employés suivant la disposition de charpente adoptée. La figure *c* représente une attache usitée parfois pour le bas des parois et permettant le jeu du plomb, elle est formée de deux lames de plomb soudées à la paroi et repliées l'une sur l'autre. Toutes les autres attaches sont fixées dans les montants ou les traverses par des clous spéciaux forgés, à section carrée et à tête large, longs de 4 centimètres. On a souvent l'habitude de les plonger pour les protéger du contact de l'acide en cas de fuites.

Rappelons à ce sujet qu'il faut adopter un système d'attaches empêchant le contact du plomb avec la charpente.

Les feuilles de plomb des parois doivent descendre à $0^m,05$ du fond de la chambre.

Une fois les parois montées, on procède à l'établissement du *ciel :* pour cela on dresse dans la chambre un échafaudage mobile portant un plancher qui occupe toute sa largeur : sur ce plancher on étale et on soude à plat les feuilles de plomb qui ont $0^m,05$ de moins que la largeur de la chambre, on les soude sur les bords des parois repliés en dedans, on rapporte les attaches et on les fixe sur les pièces

accès sur la face opposée, on pratique dans la feuille un trou circulaire d'un diamètre plus étroit que le diamètre extérieur du tuyau et on emboutit les bords de cette ouverture jusqu'à ce que le tuyau B y entre sans trop de jeu; on le fixe à demeure de façon qu'en *a* le bord repose sur la partie emboutie, on commence là la soudure, le dard attaquant le bord du tuyau pour former le bourrelet; on continue ainsi jusqu'en *b*, à partir de là on attaque au contraire la lame A jusqu'en C.

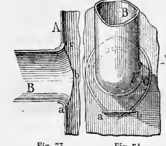


Fig. 73. Fig. 74.

Si l'on ne peut pas accéder ainsi aux faces de la paroi, ou si l'on veut avoir la soudure du même côté que le tuyau (fig. 74), on commence par rapporter sur celui-ci une collerette C découpée en cœur; puis, outre l'ouverture nécessaire pour démasquer l'orifice du tuyau, on pratique sur la feuille A une fente *a b* où l'on engage la pointe de la collerette; on commence la soudure par la ligne horizontale *a*, *b*, puis on peut remonter de là pour souder la collerette sur tout son contour à la paroi.

qui doivent soutenir définitivement le ciel. Comme le haut de la chambre est toujours la partie la plus chaude et celle qui s'attaque le plus vite, il est essentiel que le plomb ne touche pas ses supports; aussi, quand on fixe les attaches à des solives reposant sur les sablières en travers de la chambre, est-il bon d'adopter pour celles-ci la forme *g*, plutôt que la forme *f* (fig. 75); dans quelques usines, on faci-

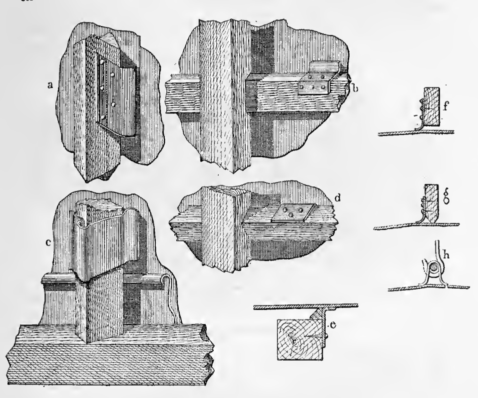


Fig. 75.

lite même le rayonnement du ciel, en employant comme supports des barres de fer rond de 20 à 25 millimètres garnies de plomb et soutenues de place en place par des crochets qui prennent à la charpente de la toiture (*h*). Quand on emploie des solives, on s'oppose à leur déversement en les reliant par un petit plancher de service.

On termine l'établissement d'une chambre par la pose du fond ou plancher, car il est inutile d'exposer celui-ci à des accidents pendant la construction des parois. ce fond peut être soudé aux parois, ou former une cuvette où plongent ces parois, L'acide forme alors joint hydraulique. Cette disposition, un peu plus coûteuse que l'autre comme premier établissement, a l'avantage de permettre la dilatation des parois, et de ramener dans la cuvette les gouttes d'acide qui pourraient suinter en dehors par suite de la déchirure des parois, et qui autrement brûleraient le bois des charpentes. Les bords de la cuvette s'élèvent à $0^m,35$ au-dessus du fond[1] : on

1. La chambre forme ainsi un réservoir d'acide qui pare aux inégalités de la vente. De plus, les

forme souvent ces rebords par une longue feuille de plomb de $0^m,70$ de large, pliée au milieu et soudée sur le fond.

Appareils auxiliaires des chambres. Pour soutirer l'acide des chambres, on n'emploie pas de robinets, parce qu'ils seraient souvent bouchés par le sulfate de plomb, et que si on les maniait souvent on ne tarderait pas à faire gercer la soudure qui les fixerait à la paroi. La figure 76 représente un dispositif très simple et très commode pour remplacer les robinets. Un pot en plomb *B* communique par le tuyau *f* avec la chambre; l'extrémité *e* dépasse un peu le fond de la cuvette

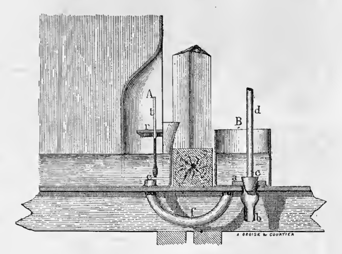


Fig. 76.

pour empêcher les boues de sulfate de plomb de boucher le tuyau. Sur le fond du pot est rapporté un second tuyau *b* destiné à conduire l'acide, il est garni à sa partie supérieure d'une *matrice a* en alliage dur (plomb avec $\frac{1}{10}$ d'antimoine), et bouché généralement par un tampon conique *c* du même métal emmanché à une tige de fer *d* garnie de plomb. (Ces tiges se font en enfonçant le fer rond dans un tuyau de plomb qu'on soude aux deux extrémités.)

De place en place on ménage des *bénitiers* A (fig. 76) qui permettent de prendre le degré de l'acide dans la cuvette, sa température et son niveau; pour cela une réglette *r* est rapportée sur les deux parois du bénitois et sert de plan de comparaison.

Pour connaître à chaque instant le degré de l'acide qui se forme et ruisselle contre les parois, on soude sur l'intérieur de celle-ci une gouttière A (fig. 77) d'où sort un petit tube *a* par lequel l'acide recueilli est conduit dans le tube *b* de l'éprouvette florentine B où plonge un aréomètre. Les gouttes qui arrivent déplacent l'acide contenu dans cette éprouvette, celui-ci coule par trop plein dans le bassin C, d'où il retourne à la cuvette par un petit tube en S.

Le degré ainsi observé est trop faible, parce qu'il se condense le long des parois

fabricants ont constaté qu'ils ont un meilleur rendement quand il y a une couche un peu élevée d'acide dans la cuvette, ce qui tient peut-être à ce que cet acide joue pour les produits nitreux le rôle de volant et pare ainsi aux inégalités de la fabrication.

de la vapeur d'eau qui dilue l'acide. On a des données plus exactes, en recueillant l'acide condensé dans des bassins plats en poterie A (fig. 78) placés à une certaine

Fig. 77.

distance des parois, et qui permettent de se rendre compte de la quantité d'acide

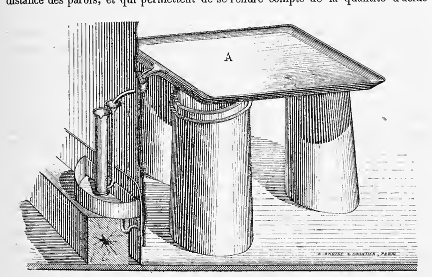


Fig. 78.

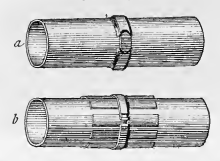
formée dans la chambre en un temps donné, si l'on connait la surface de ces bassins et la quantité d'acide qui s'en est écoulée pendant ce temps. Dans les

petites chambres on n'installe qu'un seul de ces dispositifs, dans celles d'une grande longueur il est bon d'en placer deux ou trois.

Il est bon de disposer sur le plafond et sur les côtés des chambres de queue des regards garnis de verre pour observer la couleur des gaz : comme on le voit sous une grande épaisseur, une différence de nuance est beaucoup plus sensible que dans les tuyaux de sortie. En tête, ces regards seraient à peu près inutiles, car il serait presque impossible de voir à travers le brouillard qui remplit la première chambre. Il est bon de placer les regards du plafond et des parois dans le même plan vertical.

Enfin, il est bon de ménager dans les parois des tubulures pour fixer des manomètres et pour prélever des échantillons des gaz[1].

Communications entre les chambres. Les communications entre les chambres sont établies au moyen de tuyaux en plomb. Ces tuyaux sont généralement épais de



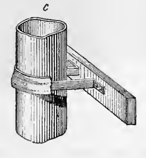


Fig. 79.

5 millimètres dans les parties horizontales et aux coudes et de 3 à 4 millimètres dans les parties verticales. Comme à la longue les parties horizontales se courbe-

1. Un manomètre qui est généralement très suffisant (fig. 80) consiste en un tube de verre capillaire a incliné de $\frac{1}{10}$ sur l'horizon, et communiquant avec un réservoir b d'un diamètre de 4 à 5 centimètres sur lequel agit la pression. Le manomètre est rempli d'alcool ou d'eau alcoolisée colorée par un peu de fuchsine. Le déplacement du liquide dans la boule b étant négligeable à cause du petit diamètre du tube a, un déplacement du liquide dans le tube a, de 10 millimètres, correspond à une différence de pression de $0^m,001$. Comme la capillarité a une grande influence dans

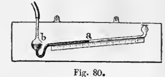


Fig. 80.

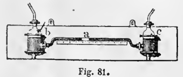


Fig. 81.

des tubes aussi étroits, il est prudent de toujours faire voyager le liquide dans le manomètre avant de faire une expérience.

Un manomètre beaucoup plus sensible, mais par contre très paresseux (fig. 81) consiste en deux flacons égaux à tubulure inférieure b, c, réuni par un tube capillaire a de 2 à 3 millimètres de diamètre, dont l'un reçoit la pression à mesurer. Les deux flacons contiennent de l'eau alcoolisée à la même hauteur ; le liquide dans le tube capillaire est divisé par une bulle d'air a, dont les mouvements sont déterminés par la différence de pression entre les deux flacons. Supposons qu'on exerce sur le liquide du flacon b une pression correspondant à 2 millimètres d'eau alcoolisée, il devra se pro-

raient et s'aplatiraient sous l'action des gaz chauds, il faut les fréter de place en place. On les arme habituellement tous les cinquante centimètres d'un cercle en fer plat (de 30 millimètres sur 10) enveloppé de plomb pour les préserver des émanations acides (fig. 79 *a*), on peut aussi entourer les tuyaux de lattes serrées par un cercle en fer (fig. 79 *b*). Les parties horizontales sont soutenues de place en place soit par des attaches en feuillard descendant des pièces de charpente, soit par des chaudiers. La figure 79 *c* représente un tuyau vertical soutenu sur un collier en fer à son passage devant une pièce de charpente.

DISPOSITIONS DIVERSES DES CHAMBRES.

On peut dire que la disposition, le nombre et les dimensions adoptées pour les chambres varient d'une usine à l'autre, et même dans la même usine. Toutefois les conditions pratiques de la construction et l'expérience des industriels ont conduit à adopter quelques règles générales. On est arrivé presque partout à admettre que le cube des chambres, et non leur surface, étant à considérer, les dimensions qui réunissent le mieux les conditions d'économie de construction et de manutention sont les plus convenables. Il est clair que la forme cubique serait théoriquement la plus avantageuse, puisque c'est elle qui demande le moins de plomb pour le même volume, mais les charpentes seraient très coûteuses. On a été amené à adopter la forme d'un parallélipipède allongé, dont la section droite a des dimensions comprises entre les limites suivantes : hauteur 5 mètres à 6^{m},50, largeur 6 mètres à 8 mètres, et dont la longueur varie avec le cube total des chambres et leur nombre.

Pour ce qui concerne le cube total à donner aux chambres, on peut admettre qu'il est bon de ne pas dépasser 4000 à 6000 mètres cubes : quand on exagère les dimensions, la chambre de tête finit par trop s'échauffer, et un dérangement de l'appareil peut causer des pertes considérables; enfin, en cas de réparation, les conditions de production de l'usine se trouvent complètement modifiées; si, au contraire, on veut obtenir la même production avec plusieurs systèmes de petites chambres, on se grève de frais de construction et d'entretien très forts.

Quant au nombre des chambres d'un même appareil, il y a une tendance à le diminuer.

Anciennement, lorsqu'on employait l'acide nitrique tout préparé, on adoptait la disposition représentée dans la figure 82 empruntée à l'ouvrage de Payen. Cette planche est relative à une usine travaillant au soufre.

La légende suivante suffira pour l'intelligence générale du dessin que nous donnons ici parce qu'il a été reproduit depuis dans presque tous les ouvrages techniques, et que l'on peut consulter sous réserves expresses des observations contenues dans la note ci-dessous [1] :

duire un abaissement de niveau de 1 millimètre dans le flacon *b*, et pour cela la bulle *a* se déplacera d'une longueur telle que le volume ainsi engendré soit égal au volume sorti du flacon *b*. Si donc le flacon *b* a une section de 200 millimètres carrés et le tube capillaire une section de 3 millimètres, le déplacement de la bulle sera de $\frac{10}{3} = 33^{mm},33$ pour une différence de pression de 1 millimètre.

1. Dans cette figure on a conservé les anciens types d'appareils destinés à l'absorption des vapeurs

A, four à soufre chauffant un générateur;

a, porte à coulisse d'un 2e four à soufre;

B, tuyaux de départ de l'acide sulfureux;

C-c, collecteur de l'acide sulfureux;

c...... c,7e tambour à cascades où l'acide sulfureux décompose l'acide sulfurique nitreux du condenseur Gay-Lussac (ce tambour ne pourrait exister dans un appareil alimenté par les fours à pyrites, il serait trop rapidement détruit à cause de la chaleur du gaz). D. E″ E⁴ GG′. H′H″I′″. JJ′ tuyaux de communication pour les gaz.

O tuyau de sortie du condenseur Gay-Lussac.

E′ tambour *dénitrificateur* recevant l'acide sulfurique chargé de produits nitreux venant du tambour E‴.

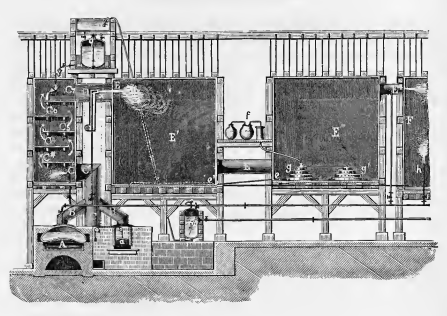


Fig. 82.

E‴ tambour *nitrant* où arrive l'acide nitrique à décomposer sur les cascades en poterie *g*, *g′*.

nitreuses et à la dénitrification de l'acide sulfurique nitreux. Nous indiquerons plus loin les modifications apportées à ces appareils. Le conducteur Gay-Lussac est beaucoup trop petit. Le premier tambour en tête C″... C′ n'existe plus, l'acide sulfurique nitreux de Gay-Lussac va directement au dénitrificateur, ou aux cascades du tambour nitrant.

La disposition indiquée par les cascades en poterie *g*, *g′* n'a jamais dû être employée dans la pratique. Sur le dessin une seule des cascades reçoit tout l'acide sulfurique qui de là est amené par des tuyaux aux sommets des autres cascades : si, comme dans la figure, toutes les cascades sont au même niveau, lorsque la première cuvette est remplie, l'acide doit tout simplement tomber sur la deuxième cuvette, puis sur la troisième de la première cascade, puisqu'il n'a pas de charge pour couler jusqu'aux autres cascades. La première agit donc seule, il y a dès lors à craindre que l'acide arrive non décomposé jusqu'au fond de la chambre, ce qui est une cause d'usure rapide. D'autre part, si on voulait éviter cet inconvénient, il faudrait établir une différence de niveau calculée avec une rigueur mathématique pour déterminer une répartition exacte entre les cascades, et le moindre mouvement de la charpente viendrait tout déranger. Il est donc essentiel d'avoir un tuyau par cascade. (Dans la

Les trois tambours s'appellent tambours en tête.

F grande chambre.

H, H″ tambours en queue.

MM′ réfrigérant à cloisons pour sécher les gaz.

gg′ cascades où coule l'acide nitrique provenant des bonbonnes *f*.

ee′ retour de l'acide sulfurique du tambour nitrant au dénitrificateur.

J régulateur du tirage.

J″ monte-jus pour l'acide de Gay-Lussac.

x, *h*, *h* jets de vapeur.

Avec ce type d'appareils une grande chambre de 1000 mètres cubes supposait un cube total de 1500 mètres cubes; la figure (85) empruntée au traité de

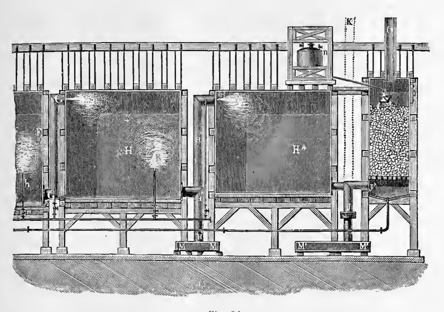


Fig. 82.

Knapp (t. II, p. 558) indique mieux la disposition d'un appareil fonctionnant avec le soufre et l'acide nitrique liquide sans colonne de Gay-Lussac.

6ᵉ édition de la chimie industrielle de Payen (1877), l'acide est figuré tombant du plafond sur chaque cascade).

On n'établit plus de différence de niveau entre les planchers des chambres; comme on puise l'acide dans la grande chambre, la dénivellation ainsi produite est suffisante pour déterminer la circulation d'une chambre à l'autre.

L'introduction des tuyaux de vapeur par le fond de la chambre est tout à fait défectueuse : ces tuyaux doivent forcément se courber peu à peu et s'aplatir sous l'action de la chaleur, s'ils n'ont pas déjà été coupés par l'acide chaud qui les baigne : on est exposé par là soit à un manque de vapeur si le tuyau s'aplatit, soit à une des infiltrations d'acide dans les conduites de vapeur, soit enfin à une perforation de la soudure de ces tuyaux avec la chambre, accident qui forcerait de vider celle-ci.

Enfin l'emploi d'un monte-jus en fonte actionné par la vapeur est absolument à rejeter par suite de l'attaque rapide du métal sous l'action de la liqueur acide étendue et chaude, provenant de la condensation de la vapeur à la surface de l'acide.

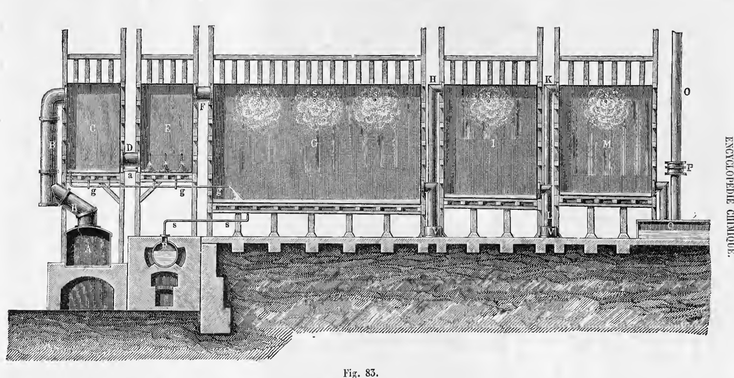


Fig. 83.

A four à soufre.

B conduite de l'acide sulfureux.

C tambour dénitrificateur recevant l'acide du tambour nitrant E par le tuyau *a*, et se vidant par *g* dans la grande chambre.

G grande chambre.

I et M tambours en queue.

D, F, H, K, L communications entre les chambres.

VV récipients de condensation (généralement supprimés).

Q dernier condenseur.

P régulateur de tirage.

O pipette de sortie.

R générateur à vapeur.

S tuyau de vapeur.

Les différences de niveau indiquées sur cette figure sont souvent plus nuisibles qu'utiles.

Les dimensions sont les suivantes :

Sole des fours à soufre 16 mètres carrés.

Diamètre de B 1 mètre, des autres tuyaux 0m,60.

	Longueur	largeur	hauteur	capacité
	—	—	—	—
E	6m,0	3m,20	5m,20	100m,0
C	6m,0	3m,20	5m,00	96m,0
G	25m,0	13m,0	6m,50	2112m,5
I	7m,0	5m,5	6m,30	242m,5
M	7m,0	5m,5	6m,00	231m,0
				2782m,0

Elles correspondent à une production de 7500 à 10 000 kil. d'acide sulfurique.

Actuellement on n'emploie plus un nombre aussi considérable de chambres ; d'après M. Scheurer-Kestner une chambre unique peut même donner d'aussi bons résultats que plusieurs; toutefois un accident, dans ces conditions, supprime la production d'un appareil entier, tandis qu'avec la disposition comportant de petites chambres et une grande, on pourrait encore marcher en isolant celle qu'il faudrait réparer par un tuyau provisoire.

Il y a également une grande diversité d'opinions pour ce qui concerne le groupement des chambres : souvent on trouve dans une même usine des groupements différents.

Tantôt la grande chambre est précédée de tambours en tête, et suivie de tambours en queue, tantôt on supprime les premiers, en gardant les seconds ou réciproquement.

Les tambours en tête sont rejetés par plusieurs fabricants qui soutiennent que le rendement est meilleur quand les gaz entrant de suite dans la grande chambre trouvent un cube considérable pour se mélanger : dans ce cas ils adoptent la disposition suivante : une grande chambre représentant environ les deux tiers de la capa-

cité totale, et une ou deux petites chambres : généralement la dernière est la plus petite, et parfois elle ne reçoit pas de vapeur. Toutefois les tambours en tête peuvent avoir leur utilité : ils retiennent les poussières entraînées des fours par les gaz, de sorte qu'on tire de la grande chambre un acide plus pur (il est vrai que ce rôle devient négligeable quand on travaille avec le soufre ou si l'on emploie une tour de Glover) : ils préservent la grande chambre d'une attaque trop rapide dans le cas où les gaz arrivent trop chauds dans l'appareil ; enfin, comme une des causes d'usure des chambres consiste dans l'attaque du fond par l'acide nitrique arrivant accidentellement jusqu'au plomb, certains fabricants continuent à employer un tambour nitrant pour n'avoir pas à vider la grande chambre en cas de mauvaise distribution d'acide nitrique.

Les tambours en queue permettent de sécher les gaz avant leur entrée aux colonnes de Gay-Lussac ; mais on arrive au même résultat quand on mène les gaz à ces colonnes par un long tuyau.

Il est clair que plus on a de chambres dans un même appareil, plus on a de surface à garnir de plomb pour le même cube total ; aussi a-t-on tenté, tout en conservant la division en tambours et grande chambre, de faire une économie de plomb en construisant un appareil d'une seule venue, divisé intérieurement par plusieurs rideaux en plomb : on supprimait ainsi une cloison de fond sur deux ; mais les rideaux de plomb ainsi exposés sur leurs deux faces aux vapeurs acides sans être rafraîchis sont percés en peu de temps.

MM. Schnorf frères ont évité cette attaque en formant les rideaux de plaques de verre suspendues à la charpente du ciel par des armatures en fer garnies de plomb ; mais cette installation n'est peut-être pas assez solide pour qu'il n'y ait pas à craindre que le fond de la chambre soit déchiré par la chute de quelque plaque.

Voici quelques exemples de la disposition des chambres de plomb.

1° Usine de M. *Scheurer-Kestner*. Un appareil fonctionnant bien consiste uniquement en une grande chambre de 4000 mètres cubes.

2° Usine *Tennant* à Hebburn-on-Tyne. Les appareils sont formés de trois chambres égales de 6 mètres de large sur $5^m,4$ de haut et $37^m,5$ de large, la capacité totale est donc rien que pour les chambres de 3645 mètres cubes. Chaque appareil est alimenté par dix-huit fours à grille brûlant ensemble 6390 kil. de pyrite par jour.

3° Usine *Allhusen*. Deux chambres recevant chacune les gaz d'une batterie de fours, communiquent avec une troisième. Les trois chambres ont les mêmes dimensions. Un autre groupe de six chambres travaille comme le montrent les chiffres suivants :

$$\begin{matrix} 1-2 \\ 3-4 \end{matrix} > 5-6$$

4° Usine de *Risle* (Namur). Quatre appareils de 2100 mètres cubes chacun sont formés d'une grande chambre et d'une chambre en queue ; quatre autres de même capacité ont un tambour en tête.

5° Usine de *Moustier* (Namur). Un appareil de 2402 mètres cubes et un de $2366^m,3$ consistent en un tambour, une grande chambre et deux chambres en queue ; deux autres, l'un de 2554 mètres cubes, l'autre de 2730 mètres cubes, ont un tambour, une grande chambre et une seule chambre en queue.

6° Usine *Malétra* (Saint-Denis). Un appareil de 4600 mètres cubes, alimenté par quatre massifs de quatre fours Malétra, et muni d'une tour de Glover, consiste en une grande chambre d'environ 3900 mètres cubes et deux chambres en queue de même capacité.

On a l'habitude de faire partir les tuyaux de communication du bas des chambres et de les faire aboutir vers le haut de la chambre suivante. D'ordinaire on les place dans l'axe des parois de front.

Les expériences de M. Schwarzenberg, dont le résumé suit, montrent la marche des gaz dans les chambres :

Dans une chambre on observait, sous le ciel, près de l'arrivée des gaz du four à soufre, la température de 53°, à 2 mètres au-dessus du fond de la chambre 47°, à 1m,60 45°,4. Ainsi les gaz se déploient sous le ciel de la chambre, d'où ils s'abaissent régulièrement à mesure qu'ils se refroidissent et qu'ils sont remplacés par un nouvel afflux de gaz chaud.

La chambre fut ensuite divisée par un rideau vertical *ab* (fig. 84) descendant à 0m,50 du fond : on trouva les températures suivantes : en *c*, près de l'arrivée des gaz,

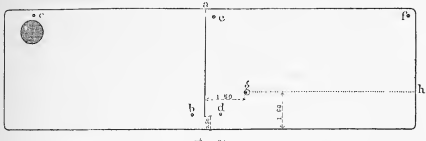


Fig. 84.

60°; en *b*, à 0m,50 du sol, 52°,5; en *d*, symétriquement placé dans le second compartiment, 50°; en *e*, juste au-dessus de J, 51°,5; en *f*, à l'extrémité opposée, 48°; enfin sur toute la ligne *gh* située à 1m,60 du fond, et à partir de 1m,50 du rideau, la température uniforme de 46°,5.

Ainsi, dès que les gaz ont dépassé un obstacle les ramenant vers le fond, ils remontent presque verticalement en se mélangeant plus ou moins avec le courant descendant. Il est donc essentiel de placer les orifices de sortie en bas, sans cela les gaz suivraient constamment le plafond pour sortir, et toute la partie inférieure de la chambre serait inutile : par suite la durée des réactions deviendrait beaucoup trop courte, et on aurait un rendement insuffisant. Il est utile, pour la même raison, de faire arriver les gaz par le haut des chambres : de cette façon ils ont un mouvement de descente parfaitement régulier, et séjournent le plus longtemps possible dans la chambre.

Rapport entre la capacité des chambres et leur production. On ne trouve pas de renseignements bien concordants au sujet de la production que l'on peut attendre d'un appareil d'un volume déterminé, parce que d'une usine à l'autre la dépense en nitrate varie, et qu'à une augmentation de cette dépense correspond un accroissement notable du rendement.

Dans l'évaluation de la capacité des appareils, il faut avoir soin de faire entrer en ligne de compte le cube des conduites, des réfrigérants, s'ils existent, et surtout de la tour de Glover qui doit fonctionner plus activement même que les chambres.

Toutefois ces deux considérations n'expliquent qu'incomplètement les différences que l'on constate entre les rendements.

Il ressort cependant de la comparaison des rendements que les grandes chambres produisent plus par unité de volume que les petites.

Voici quelques chiffres cités par M. Schwarzenberg pour des appareils alimentés avec le soufre (supposé pur).

(*a*) Avec un appareil de $974^{m.c.}$, il faut, pour 1 kilog. de soufre brûlé en 24 heures, 2 mètres cubes.

(*b*) Avec un appareil de $1500^{m.c.}$, il faut, pour 1 kilog. de soufre brûlé en 24 heures, 1 mètre 54 cube.

(*c*) Avec un appareil de $2225^{m.c.}$, il faut, pour 1 kilog. de soufre brûlé en 24 heures, 1,45 mètre cube, avec une dépense de nitrate de 6 pour 100 du soufre brûlé. Le même auteur dit qu'en augmentant la dépense en nitrate, on est descendu jusqu'à 1 mètre cube.

Si l'on brûle de la pyrite au lieu de soufre, il faut multiplier ces cubes par 1.314; et alors on trouve les cubes suivants, (*a*) 2^{m},628 (*b*) 2^{m},024 (*c*) $1.879^{m.c.}$ par kilog. de soufre de pyrite brûlé en 24 heures.

D'après Knapp, on pourrait admettre les cubes suivants :

(*a*) Avec un appareil de $2782^{m.c.}$, il faut, pour 1 kilog. de soufre de pyrite brûlé en 24 heures, $1^{m.c.}$,45 à $1^{m.c.}$,395.

(*b*) Avec un appareil de $2226^{m.c.}$ (Kuhnheim), il faut, pour 1 kilog. de soufre de pyrite brûlé en 24 heures, 0.822.

(*c*) Avec un appareil de $1412^{m.c.}$ (Oker), il faut, pour 1 kilog. de soufre de pyrite brûlé en 24 heures, 1.865.

M. Lunge cite les chiffres suivants :

(*a*) 1.747 (*b*) 1.560 (*c*) 1.247 (*d*) 1.123 (*e*) 0.998, comme moyenne de quelques usines anglaises. Les usines ayant fourni ces chiffres travaillent avec tours de Glover et de Gay-Lussac. Les cubes d'appareils sont de 4 à 600 mètres : le rendement de 260 à 288 SO^3,HO et la dépense de nitrate de 3,5 à 4 pour 100 de soufre de pyrite 46/49 pour 100.

Les chiffres (*a*) et (*b*) sont trop forts, (*c*) est la moyenne de l'usine Tennant, (*d*) et (*e*) correspondent à une très bonne fabrication.

D'après M. Favre la moyenne des usines du Midi est 1.66, mais une bonne usine n'emploie que $1^{m.c.}$, 205 par kilog. de soufre dans les saisons ordinaires : les grandes chaleurs sont défavorables et l'on arrive au chiffre de $1^{m.c.}$,560. Dans une usine du Nord on descend jusqu'à $1^{m.c.}$, 09.

ALIMENTATION DES APPAREILS EN PRODUITS NITREUX.

Nous avons déjà eu occasion de faire plusieurs fois allusion à l'introduction de produits nitreux dans le mélange gazeux. Nous savons qu'on peut introduire dans

les chambres de l'acide nitrique tout formé, soit décomposer du nitrate de soude par l'acide sulfurique dans les carneaux des fours.

Les deux procédés ont leurs partisans et leurs détracteurs, mais, en définitive, ni l'un ni l'autre ne présente d'avantages assez sensibles pour mériter absolument la préférence.

A l'alimentation par décomposition immédiate du nitrate, on reproche d'exposer à des rentrées d'air ou à des pertes de gaz nitreux par refoulement lors de la charge. On peut aussi craindre une réduction par l'acide sulfureux des vapeurs nitreuses à l'état de protoxyde d'azote ou même d'azote (Kuhlmann) si la température devient trop élevée et si l'air manque, et par contre une condensation d'acide nitrique ou d'acide sulfurique dans les canaux qui conduisent les gaz aux chambres; mais, avec la tour de Glover, cet inconvénient ne peut exister, et l'emploi de réfrigérants convenablement établis le supprime également.

Quelques fabricants considèrent comme une condition défavorable de déterminer dans le mélange gazeux un dégagement intermittent de vapeurs nitreuses, d'autres y voient un avantage parce que l'on peut faire coïncider le maximum de ce dégagement avec la période où les fours donnent le plus d'acide sulfureux: d'ailleurs pour y parer, si l'on veut, il suffirait d'alterner le chargement des marmites.

L'emploi d'acide nitrique liquide permet de fournir plus facilement à volonté des produits nitreux en quantité variable suivant les besoins des appareils, et, si l'on veut, au contraire, d'alimenter avec une régularité complète: par contre il faut plus de main-d'œuvre ; les ouvriers sont astreints à une manipulation plus dangereuse, et la fabrication de l'acide nitrique, quand on n'en vend pas d'ailleurs, exige une installation spéciale, des frais de main-d'œuvre, et une dépense de combustible.

En réalité il y a si peu d'avantages d'un côté ou de l'autre qu'on peut voir dans une même usine des appareils alimentés les uns avec décomposition directe, d'autres avec introduction de l'acide chargé de produits nitreux venant des tours de Gay-Lussac, sans qu'on trouve d'économie d'un côté ou de l'autre.

Introduction de l'acide nitrique à l'état de vapeurs. — Nous avons vu que, dans les nouveaux types de fours, les marmites servant à la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique sont disposées à demeure dans un élargissement du carneau : la figure 85 montre la disposition d'une de ces marmites, A. Elle est en fonte dite Bessemer assez épaisse, et sa capacité est calculée pour contenir au moins deux fois la quantité de nitrate et d'acide sulfurique correspondant à une charge. On introduit le nitrate par la porte D, et on l'égalise rapidement, puis on ferme la porte. L'acide est versé par l'entonnoir en plomb C muni d'un tuyau en S, dont le bec *a* est étiré de façon à ne laisser couler l'acide que lentement, ce qui évite un gonflement trop fort de la masse. On emploie pour la réaction de l'acide sulfurique des chambres : la quantité introduite est plus que suffisante pour former du bisulfate de soude: de la sorte le produit de la réaction est assez fluide pour qu'on puisse le faire couler par la tubulure *b* bouchée par un tampon de fer; le sulfate acide tombe sur une plaque de fonte où il se solidifie rapidement.

On dispose souvent en dessous des marmites à nitrate une cuvette en fonte B des-

tinée à recueillir le sulfate qui déborde. D'autres fois on ménage simplement une cave qui sert spécialement à cet usage.

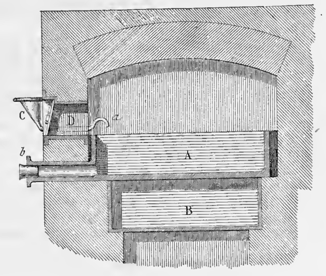


Fig. 85.

Introduction de l'acide nitrique liquide. — L'acide nitrique généralement employé marque environ 36° à l'aréomètre Baumé. Tantôt l'alimentation est intermittente, tantôt elle est continue. Dans ce cas, on fait quelquefois usage de grands vases de Mariotte dont on règle l'écoulement par un robinet, mais celui-ci se bouche facilement. D'autres fois on se contente d'une solution approximative qui consiste à alimenter avec deux réservoirs en grès dont l'un est plein tandis que l'autre est à moitié vide.

Dans quelques usines l'alimentation est intermittente. L'acide arrive par un tuyau *a* (fig. 86) dans un réservoir *nn* situé en de[illegible]s de la chambre. Le tuyau *a* est calibré de façon à remplir le vase *nn* par exemple en une demi-heure. Du fond du réservoir s'élève le tuyau d'écoulement *c* qui forme avec la cloche *b* un véritable siphon. Lorsque le niveau de l'acide arrive en *nn*, le réservoir se vide brusquement dans l'entonnoir *d* qui conduit l'acide aux récipients de la première chambre.

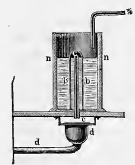


Fig. 86.

Comme l'acide nitrique attaque très rapidement le plomb, on ne peut songer à le faire arriver en contact avec les parois de la chambre. On le fait couler en nappes minces sur des pièces de verre ou de poteries où il séjourne au contact de l'acide sulfureux. La surface de ces pièces doit être déterminée assez largement pour qu'on soit sûr de ne jamais laisser arriver une quantité un peu notable d'acide nitrique dans le liquide de la cuvette.

La figure 87 montre la disposition d'une de ces *cascades*. Sur le plancher de la chambre repose une capsule en plomb garnie au fond de soufre en fleur pour assurer la parfaite horizontalité du système. Dans cette capsule on place une cuvette *b* en grès, et dans celle-ci on superpose une série de capsules renversées *c d e* munies de rebords, et dont les parois sont perforées de façon à permettre aux gaz de circuler sur les fonds des capsules en contact avec l'acide nitrique.

L'acide nitrique arrive sur la capsule supérieure *e* par l'intermédiaire du tuyau *f* alimenté par une terrine F. On voit qu'il y a autant de tuyaux et de terrines que de cascades : toutes les terrines communiquent par des siphons indésamorçables *h*.

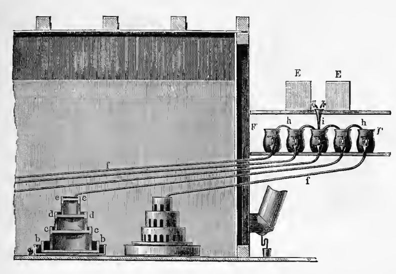


Fig. 87.

Comme tous ces tuyaux sont gênants et qu'on ne peut les replacer sans ouvrir la chambre, s'ils se dérangent, on adopte généralement maintenant l'emploi de terrines plates en grès ou en poterie très cuite, disposées en cascade sur des pièces de poterie. Ces terrines ont de 6 à 8 centimètres de profondeur et jusqu'à 70 à 75 centimètres de diamètre. Pour une fabrication ordinaire il suffit d'une douzaine de ces terrines. La figure 88 représente une série de terrines en cascade. On les place généralement en face du tuyau d'arrivée des gaz. Une bonne précaution consiste à faire sortir de la chambre le liquide de la dernière cascade pour le diriger dans une éprouvette, où l'on peut constater si l'acide nitrique est complètement décomposé. Cette éprouvette reverse dans la chambre les liquides qu'elle reçoit.

On a adopté plusieurs autres types, tous ont pour but de faire circuler l'acide en nappe mince au contact des gaz sulfureux.

Anciennement on croyait devoir consacrer un tambour spécial à l'introduction de l'acide nitrique : on y envoyait la quantité d'eau suffisante pour éviter la formation de cristaux des chambres de plomb. L'acide sulfurique qui s'y formait allait se débarrasser des produits nitreux dont il était chargé dans le 1[er] tambour, dit *dénitrificateur*, où il rencontrait le mélange le plus riche en acide sulfureux.

A présent, on considère cette complication comme inutile, et, quand la grande

chambre est en tête, on ne craint pas d'y envoyer l'acide nitrique. Il est vrai que l'on prend la précaution d'augmenter la surface des cascades, de façon que l'acide

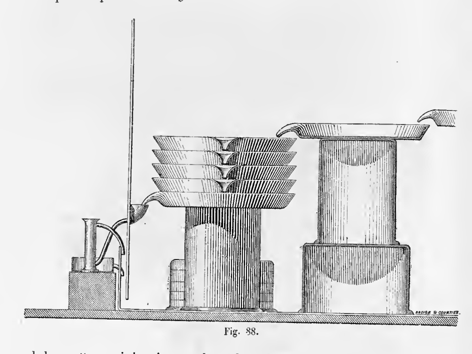


Fig. 88.

de la cuvette ne soit jamais assez chargé de produits nitreux pour attaquer le plomb.

Restitution aux chambres de l'acide nitreux condensé aux tours de Gay-Lussac.— Nous traiterons cette question plus spécialement après l'étude des tours de Gay-Lussac.

ALIMENTATION DES CHAMBRES EN VAPEUR D'EAU.

En Angleterre on emprunte la vapeur d'eau nécessaire à la marche des chambres à des générateurs spéciaux travaillant à la pression de 1 à 4,5 atmosphères. Sur le continent, on trouve plus commode de prendre la vapeur sur les chaudières qui fournissent la force motrice aux pompes, broyeurs, compresseurs d'air, etc. Dans ces conditions les conduites contiennent de la vapeur à 3 ou 4 atmosphères. Cela demande plus de surveillance pour régler les robinets, mais, par contre, on arrive ainsi à pouvoir réchauffer plus facilement les chambres pendant les grands froids.

Les conduites de vapeur sont formées soit de tuyaux en fer, soit de tubes en cuivre. On donne aux branchements un diamètre de 25 à 30 millimètres pour un appareil de 3000 à 4000 mètres cubes, quand on travaille avec une pression de vapeur de 3 kilogrammes effectifs aux générateurs. Il est essentiel de veiller à ce que la pression de vapeur reste bien constante. Mais comme on peut être obligé de modifier l'introduction de la vapeur dans les chambres, il est très utile de placer sur le tuyau de vapeur un robinet de réglage ou mieux encore une valve, car les robinets deviennent souvent trop durs quand on n'a pas souvent à les manœuvrer.

Dans beaucoup d'usines on place un seul orifice d'admission de vapeur par chambre, et on le dispose dans le tuyau d'arrivée des gaz, de façon à compenser par l'effet d'entraînement ainsi produit, la perte de charge qui résulte du passage des gaz dans les colonnes absorbantes situées en queue. Dans d'autres usines on dispose plusieurs arrivées de vapeur sur les parois transversales, ou sur le plafond. Nous avons déjà dit les inconvénients que présenterait l'introduction des tuyaux de vapeur par le fond de la chambre.

Il est prudent de ménager entre le robinet et la chambre une tubulure pour poser un manomètre. La fig. 89 montre une disposition souvent adoptée pour l'introduction de vapeur. Sur le robinet du branchement est rapporté un tuyau en plomb muni d'une tubulure pour raccorder un manomètre à air libre. Le tube de plomb porte à l'extrémité une petite plaque de platine mince percée d'un trou calibré par lequel s'échappe la vapeur. Le tuyau de plomb passe généralement à frottement dans une douille en alliage dur rapportée sur la paroi, et y est luté. Quelquefois on laisse tout autour une ouverture pour permettre à l'air d'entrer dans la chambre sous l'effort d'appel produit par le jet de vapeur.

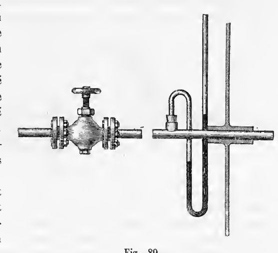


Fig. 89.

En Angleterre on emploie souvent un jet unique en tête de la chambre lorsque celle-ci n'a qu'une quarantaine de mètres de long : le jet est alors dirigé dans le sens de la marche des gaz, et est souvent placé dans le tuyau d'arrivée. En France on dispose généralement plusieurs jets transversaux ; mais en réalité cela ne paraît utile qu'avec des chambres de très grande longueur : il est clair qu'un seul jet est plus facile à régler que plusieurs.

La vapeur d'eau étant surtout utile aux points où la formation de l'acide est la plus considérable, c'est surtout en tête de la chambre principale qu'il est essentiel d'en introduire ; quand il y a deux tambours en queue, souvent on n'en injecte pas dans le second.

Lorsqu'on n'injecte pas suffisamment de vapeur d'eau, il se forme sur les parois des *cristaux des chambres* qui finissent par tomber dans la cuvette, où ils se dissolvent dans l'acide sulfurique purement et simplement.

Comme l'acide nitreux fait partie intégrante de ces cristaux, l'atmosphère des chambres s'appauvrit en produits nitreux, et la transformation de l'acide sulfureux se ralentit.

Un manque de vapeur d'eau s'accuse rapidement par une augmentation du degré de l'acide. Lorsque celui-ci atteint 55° B, il commence à faire effervescence avec l'eau, en dégageant des vapeurs rutilantes. Si la vapeur d'eau continue à arriver en quantité

insuffisante, le degré de l'acide augmente de plus en plus, jusqu'à 60°, et l'absorption de produits nitreux devient très considérable.

Si l'on donne trop de vapeur, l'acide se dilue trop, et dissout encore de l'acide nitrique; par suite, il attaque fortement le plomb des chambres, et finit par absorber de l'acide sulfureux.

On peut craindre aussi dans ce cas une réduction des produits nitreux à l'état de protoxyde d'azote et même d'azote.

En bonne marche, on doit trouver que l'acide a 55° B en tête de la chambre principale.

M. Sprengel a proposé d'introduire dans les chambres de l'eau pulvérisée (fig. 90); avec son pulvérisateur en platine, on peut entraîner, dit-il, 80 parties d'eau au moyen de 20 parties de vapeur. Cet appareil doit demander une grande surveillance, et comme il abaisse forcément la température des chambres, on ne voit guère qu'il puisse présenter d'avantage que pendant les saisons très chaudes, ou en tête de la première chambre dans les usines dépourvues de tour de Glover, et dont les refrigérants sont insuffisants; d'ailleurs, comme l'eau doit tomber en partie jusqu'à la cuvette sans se vaporiser, on doit avoir chance que le degré d'humidité des gaz des chambres varie d'un point à l'autre. Naturellement le pulvérisateur Sprengel doit être fixé dans le haut de la chambre.

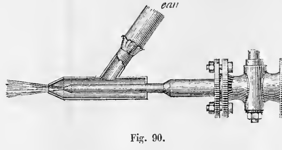


Fig. 90.

Nous avons déjà vu, à propos des matières premières, que, pour tirer des chambres de l'acide à 55° B, il faut fournir théoriquement 1k,875 de vapeur d'eau pour 1 kilogr. de soufre brûlé, et pratiquement environ 2k,020 pour tenir compte des condensations dans les tuyaux de conduite. Naturellement, quand l'usine est pourvue de tours de Glover, la quantité de vapeur à emprunter aux générateurs est moindre, puisque la vapeur dégagée dans ces tours est restituée au mélange gazeux. Si l'acide entre à 55° B dans la tour (70 SO^3HO pour 100) et en sort à 62° B (81.7 de SO^3, HO pour 100), pour 100 kilogr. d'acide introduit, il rentre en circulation 14 321 kilogr. d'eau. Quand tout l'acide passe par les tours de Glover, on restitue ainsi pour 1 kilogr. de soufre :

$$\frac{11.7 \times 49}{70 \times 16} = 0^k,5118,$$

et par suite la quantité de vapeur à prendre aux générateurs est théoriq. $1^k,8750 - 0.5118 = 1^k,3632$. Il faut compter en pratique sur une consommation de 1,5 kilogramme de vapeur pour 1 kilogr. de soufre brûlé.

Tirage. — Nous avons vu, à propos de la marche des fours, combien il est important de régler le tirage. Pour les chambres cette opération présente un intérêt aussi grand. En effet, s'il y a un appel exagéré en queue, le registre en tête étant bien réglé, la pression diminue dans la chambre, l'air y pénètre par les moindres

fissures, et, sans revenir sur les accidents occasionnés dans les fours, les gaz, d'abord en tête, puis en queue, deviennent trop riches en oxygène, trop pauvres en acide sulfureux; l'air inerte introduit en trop retarde les réactions, tandis que précisément le temps de séjour des gaz dans les chambres devient plus court. On n'arrive alors à utiliser l'acide sulfureux complètement qu'à condition d'augmenter d'une façon onéreuse la consommation de salpêtre et de l'acide nitrique.

Si, au contraire, le registre en queue est fermé d'une façon exagérée, l'air afflue des fours, grâce au tirage de leur cheminée, la pression augmente d'abord dans les chambres, puis dans les fours; une quantité trop faible d'air pénètre dans les appareils, et l'on trouve un excès d'acide sulfureux, et un manque d'oxygène d'abord en tête, puis en queue : lorsqu'on ouvre les portes les fours refoulent; c'est le signe immédiatement sensible de ce défaut de marche, à moins que ce phénomène ne provienne d'une obstruction entre les fours et les chambres (dans ce cas, on observerait une pression normale aux chambres, au lieu d'un excès de pression), ou d'un défaut général dans l'installation. Le manque d'oxygène obligerait encore à forcer la dose d'acide nitrique, mais l'inconvénient serait plus grave, car il sortirait alors des chambres du bioxyde d'azote, non absorbable par l'acide sulfurique; malgré l'emploi des tours de Gay-Lussac, les produits nitreux seraient perdus.

Supposons maintenant le cas contraire, et que le registre d'entrée des fours soit trop ouvert : le tirage de la cheminée du four déterminera l'afflux d'un accès d'air, la pression augmentera dans la chambre et l'on trouvera trop d'oxygène d'abord en tête, puis en queue — s'il est trop fermé le cas contraire s'observera. On reconnaîtra donc de quel point vient le défaut, en mesurant la pression en queue, et examinant la marche du four et l'état de la flamme.

La circulation des gaz dans les fours et les chambres peut fort bien être assimilée à celle d'une rivière traversant une série de lacs : dans chaque bassin, la vitesse s'éteint à peu près complètement, et elle reprend toute son intensité dans les passages rétrécis. Il y a donc là une cause de perte de charges qu'il faut compenser et à laquelle vient encore s'ajouter le frottement considérable produit par la circulation des gaz dans la tour de Gay-Lussac.

On doit par suite se préoccuper dans l'établissement d'une fabrique d'acide sulfurique de déterminer le mouvement des gaz, et de disposer les appareils de façon à pouvoir produire un tirage énergique et à le régler à volonté.

En tête des appareils nous trouvons de suite une source d'impulsion.

Le mélange de gaz qui s'échappe des fours, en bonne marche, pèse à 0° et sous la pression de 760^{mm}, ainsi que nous le verrons plus loin, environ $1^{gr},450$ dans le cas où l'on emploie des fours à soufre, $1^{gr},410$ dans le cas où l'on brûle de la pyrite. Les gaz des fours à soufre s'échappent toujours à une température supérieure à 100°, mais supposons le cas, qui est défavorable, où leur température ne serait que 100°. Un litre de gaz, en passant de 0° à 100°, devient $1^{l},3663$, et par conséquent un litre de gaz des fours à soufre pèsera

$$\frac{1^{gr},450}{1^{gr},3663} = 1^{gr},0612.$$

D'autre part, 1 litre d'air sec pesant à la température de 0° et sous la pression de

760^{mm}, 1^{gr},2932, 1 litre d'air sec pèse à 35°, cas le plus défavorable qui ne se présente que pendant quelques jours de l'été,

$$\frac{1^{gr},2932 \times 273}{273+35} = 1^{gr},1483.$$

Il y a donc entre les poids d'un litre de gaz des fours à soufre à 100° et d'un litre d'air atmosphérique à 35° une différence de 0^{gr},0851, différence qui est encore augmentée par la présence de la vapeur d'eau.

Ainsi, en faisant arriver les gaz des fours dans une cheminée qui les conduise près du ciel de la première chambre, on disposera à la suite des fours d'un appel puissant.

Dans les chambres, il se produit un vide partiel par suite de la transformation d'une partie des gaz en acide sulfurique, mais l'appel produit ne sert à rien, puisqu'il tend aussi bien à faire rentrer de l'air par le tuyau de sortie que par celui d'accès.

Enfin les gaz, en sortant des appareils, sont à peu près uniquement formés de 95 parties d'azote et 5 parties d'oxygène; ainsi, sans tenir compte de ce que leur température n'est jamais inférieure à celle de l'air ambiant, on voit qu'en les dirigeant dans une cheminée ou *pipette* d'une certaine hauteur, on trouvera là encore une source de mouvement dans le sens voulu.

Quand on termine ainsi les conduits des gaz par une *pipette*, il est bon de lui donner une assez grande hauteur. Dans les usines du Midi, on va jusqu'à 15 mètres : dans ce cas on la construit généralement en briques. Quand les pipettes sont plus courtes, on les fait en poteries, ou en métal garni d'un enduit isolant pour que les gaz ne se refroidissent pas trop l'hiver. Il est prudent de munir le haut de cette pipette d'une girouette en forme de Γ pour éviter l'influence défavorable du vent.

Ce procédé donne un tirage parfois insuffisant, surtout quand les gaz traversent une tour de Gay-Lussac. Aussi beaucoup de fabricants préfèrent-ils, pour disposer d'un excès de tirage, faire communiquer les chambres avec la cheminée des générateurs de l'usine, malgré les inégalités d'appel qui en résultent. Si l'on n'adopte pas ce moyen, on peut être forcé d'activer la circulation par une injection de vapeur. Il est clair qu'au lieu de placer ce jet de vapeur dans la pipette, il vaut bien mieux le disposer dans un des tuyaux qui relient les chambres, de façon à utiliser la vapeur employée à produire le mouvement. La maison Kœrting frères construit, pour cet usage, des ventilateurs à jet de vapeur en porcelaine ou en alliage dur de plomb et d'antimoine.

Quand on dispose d'un tirage suffisant, il faut installer sur les tuyaux des gaz des registres pour régler l'appel soit en queue, soit en tête. Nous avons déjà parlé des registres des fours; quand on établit un registre entre les fours et les chambres, on peut employer une coulisse à joint hydraulique représentée par la figure 91, le joint est fait avec de l'acide sulfurique.

La figure 92 représente un registre pour régler le tirage à la sortie des colonnes de Gay-Lussac, et qui est généralement placé à la suite d'une *lanterne* en verre servant à inspecter la couleur des gaz. C'est un petit tambour formé par une dilatation du tuyau, et divisé en deux par une cloison horizontale, percée de trous circulaires, dont la somme des sections est égale à la section du tuyau. On augmente ou

on diminue le tirage, en enlevant ou en ôtant de petits tampons qui masquent un certain nombre des ouvertures.

Pour contrôler la fabrication, il est utile de se rendre compte de temps en temps

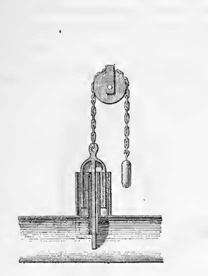




Fig. 91.

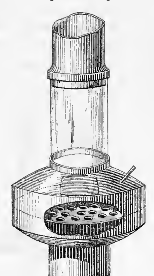


Fig. 92.

de la valeur du tirage. Le plus souvent, il suffit de vérifier s'il a conservé la même puissance; le manomètre incliné déjà décrit (fig. 80) suffit presque toujours. Quand on veut avoir la mesure absolue du tirage, il faut mesurer la vitesse d'écoulement des gaz dans les tuyaux de conduite. L'anémomètre Combes ne nous paraît pas d'un emploi pratique, parce que ses organes sont trop délicats pour qu'on les expose dans un courant gazeux chargé de vapeurs acides. C'est donc par une mesure indirecte qu'on peut résoudre la question. Si dans un tube horizontal (fig. 93) on fait pénétrer, à travers un bouchon fermant bien une tubulure latérale, à une distance convenable du changement de direction et de section, deux tubes de verre très fin, l'un *b* perpendiculaire à la surface intérieure et affleurant cette surface, l'autre *a* courbé à angle droit et ayant sa pointe dirigée en sens contraire du courant gazeux, et si l'on fait communiquer chacun d'eux avec un manomètre, le premier tube *b* accusera la pression sur la paroi et la section observée (*pression latérale*), le second tube *a* la pression produite par l'air sur une paroi perpendiculaire à la direction du mouvement (*pression longitudinale*). Cette dernière pression, mesurée à l'extrémité d'un tuyau aboutissant dans un espace libre, au tiers du rayon, est la charge même génératrice de la vitesse moyenne des gaz dans le tuyau. Mais, si on la mesure d'une extrémité à l'autre du tuyau, elle va en diminuant de l'embouchure à l'extrémité libre : il en est de même de la pression latérale qui est maxima à l'embouchure et nulle à l'extrémité libre. Toutefois la différence entre la pression latérale et la pression longitudinale, prise à une distance de la surface du tuyau égale au tiers du rayon, est constante, et elle exprime la charge qui correspond à la vitesse moyenne d'écoulement. Donc, en faisant communiquer le tube *b* et

le tube *a* avec les deux branches d'un manomètre on mesurera, par la hauteur du liquide manométrique, la charge correspondante à la vitesse de la veine qui rencontre l'extrémité du tube *a*, vitesse très sensiblement égale à la vitesse moyenne.

Le manomètre doit être d'une grande sensibilité, car les charges correspondant aux vitesses ordinaires des gaz sont très faibles. L'aréomètre de Swan[1] peut parfaitement servir à cet usage. Il consiste en tube en U disposé sur une planchette inclinée de $\frac{1}{20}$ sur l'horizon, de sorte qu'un déplacement de 1 centimètre du liquide manométrique correspond à un demi-millimètre de pression. On augmente

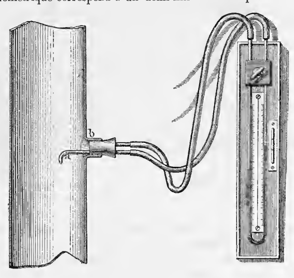


Fig. 93.

encore la sensibilité de l'appareil par l'emploi d'un vernier. L'eau conviendrait mal dans cet appareil, car la moindre trace de poussière gênerait le mouvement du liquide; on emploie l'éther sulfurique qui dissout les graisses qui ont pu venir se déposer sur le verre, et dont l'adhérence au verre n'est que $\frac{1}{1200}$ de celle de l'eau. Pour parer aux erreurs de réglage de l'instrument, on répète l'expérience en appliquant successivement les pressions sur les deux branches du tube.

Si l'on désigne par V la vitesse moyenne du gaz en mètres,

par P la charge en mètres de gaz correspondante à cette vitesse,

par h la distance verticale en millimètres entre les deux niveaux du liquide dans le manomètre,

par p le poids d'un litre du gaz à 15° et à la pression de 760^{mm},

par g l'accélération due à la pesanteur,

par d la densité du liquide manométrique,

par H le déplacement en millimètres du liquide dans le manomètre,

1. *Chemical News*, 1870.

La formule qui relie la vitesse à la charge est :

$$V = \sqrt{2gP}$$

or, on a

$$P = \frac{h \times d}{p}$$

par suite la vitesse déduite de l'indication du manomètre est :

$$V = \sqrt{\frac{2ghd}{p}} \qquad (a)$$

Dans le cas actuel, on a $d = 0{,}74$ et $H = 20h$ et $p = 1^{gr},226$, s'il s'agit de l'air : donc, la formule devient :

$$V = \sqrt{H}\sqrt{\frac{19{,}62 \times 0{,}74}{1{,}226 \times 20}} = 0{,}7694\sqrt{H} \qquad (b)$$

Dans le cas des gaz qui sortent des chambres, le poids du litre d'un mélange de 95 p. 100 d'azote et de 5 p. 100 d'oxygène étant $1^{gr},100$ à 15°, il faudrait pour corriger la formule remplacer 1,226 par 1,1, soit multiplier le coefficient par

$$\sqrt{\frac{1{,}1}{1{,}226}} = 0{,}95$$

ce qui est négligeable.

Si on opère à la température de t^{o}, le rapport à V et H n'est plus le même, il faudra remplacer dans l'équation (*b*) 1,226 par :

$$1{,}226 \times \frac{273 + 15}{273 + t} \quad \text{ou} \quad 1{,}226 \times \frac{1 + 15\alpha}{1 + \alpha t}$$

et l'expression de la vitesse devient :

$$V_1 = 0{,}7694\sqrt{H}\sqrt{\frac{288}{273 + t}} \qquad (c)$$

Mais on a généralement intérêt à ramener la vitesse à ce qu'elle serait à une température constante, 15°, par exemple; pour cela, il suffit de remarquer que, pour le même poids de gaz écoulé, les vitesses sont proportionnelles aux volumes de l'unité de poids, c'est-à-dire que

$$V = V_1 \times \frac{288}{273 + t} = V_1 \times \frac{1 + 15\alpha}{1 + at}$$

On trouve ainsi comme volume corrigé :

$$V = 0{,}7694\sqrt{H}\sqrt{\frac{288}{273 + t}} = 13{,}057\sqrt{\frac{H}{273 + t}}$$

$$\text{ou } V = 0{,}7694\sqrt{H}\sqrt{\frac{1 + 15\alpha}{1 + at}} \qquad (d)$$

Enfin, si l'on veut tenir compte de la pression b sous laquelle se trouve l'air dans ce canal, il faut multiplier par $\sqrt{\frac{b}{760}}$ si l'on veut ramener la vitesse à ce qu'elle serait à la pression normale. La formule contenant ces deux corrections devient alors :

$$V = 0{,}7694\sqrt{H}\sqrt{\frac{288}{273 + t} \times \frac{b}{760}} = 0{,}473\sqrt{H \times \frac{b}{273 + t}} \qquad (e)$$

Cette dernière correction est presque toujours inutile.

Le tableau suivant donne les valeurs du coefficient de correction $\sqrt{\frac{288}{273+t}}$

t^o	$\sqrt{\frac{288}{273+t}}$	t^o	$\sqrt{\frac{288}{273+t}}$	t^o	$\sqrt{\frac{288}{273+t}}$	t^o	$\sqrt{\frac{288}{273+t}}$	t^o	$\sqrt{\frac{288}{273+t}}$	t^o	$\sqrt{\frac{288}{273+t}}$
−5	1,036	50	0,944	105	0,873	160	0,815	230	0,756	340	0,685
0	1,027	55	0,937	110	0,867	165	0,810	240	0,749	350	0,679
5	1,018	60	0,930	115	0,861	170	0,806	250	0,742	360	0,674
10	1,009	65	0,923	120	0,856	175	0,801	260	0,735	370	0,668
15	1,000	70	0,916	125	0,850	180	0.797	270	0,728	380	0,664
20	0,993	75	0,910	130	0,845	185	0,793	280	0,721	390	0,659
25	0,982	80	0,903	135	0,840	190	0,788	290	0,715	400	0,653
30	0,975	85	0,896	140	0,835	195	0,784	300	0,709	425	0,642
35	0,966	90	0,890	145	0,831	200	0,780	310	0,702	450	0,631
40	0,959	95	0,884	150	0,825	210	0,772	320	0,697	475	0,621
45	0,952	100	0,878	155	0,820	220	0,764	330	0,691	500	0,610

TABLEAU des vitesses d'un courant d'air correspondantes à divers déplacements de l'éther dans un manomètre différentiel incliné au $\frac{1}{20}$, *calculées d'après la formule* $V=0,7694\sqrt{H}$, *pour la température de* 15° *et la pression de* 760^{mm} *de mercure.*

Millimètres d'éther.	Vitesses en mètres.	Millimètres d'éther.	Vitesses en mètres.	Millimètres d'éther.	Vitesses en mètres.	Millimètres d'éther.	Vitesses en mètres.	Millimètres d'éther.	Vitesses en mètres.	Millimètres d'éther.	Vitesses en mètres.
0,1	0,243	2,7	1,264	5.3	1,770	7,9	2,166	12,5	2,720	31	4,280
0,2	0,344	2,8	1,287	5,4	1,787	8,0	2,171	13,0	2,777	32	3,350
0,3	0,422	2.9	1,309	5,5	1,804	8.1	2,186	13,5	2,828	33	4,419
0,4	0,486	3,0	1,330	5,6	1,820	8,2	2,200	14,0	2,876	34	4,480
0,5	0,544	3,1	1,350	5,7	1,836	8,3	2,214	14,5	2,828	35	4,550
0,6	0,595	3,2	1,371	5,8	1,852	8,4	2,228	15,0	2,980	36	4,616
0,7	0,644	3,3	1,390	5,9	1,868	8,5	2,243	15,5	3,027	37	4,681
0,8	0,688	3,4	1,415	6,0	1,884	8,6	2,256	16,0	3,074	38	4,741
0,9	0,730	3,5	1,440	6,1	1,900	8,7	2,269	16,5	3,121	39	4,803
1,0	0,769	3,6	1,458	6,2	1,915	8,8	2,282	17,0	3,168	40	4,866
1,1	0,807	3,7	1,474	6,3	1,930	8,9	2,295	17,5	3,218	41	4,932
1,2	0,842	3,8	1,497	6,4	1,945	9,0	2,308	18,0	3,263	42	4,990
1,3	0,887	3,9	1,525	6,5	1,961	9,1	2,321	18,5	3,307	43	5,047
1,4	0,910	4,0	1,538	6,6	1,976	9,2	2,333	19;0	3,351	44	5,104
1,5	0,942	4,1	1,550	6,7	1,991	9,3	2,346	19,5	3,395	45	,5,160
1,6	0,972	4,2	1,570	6,8	2,006	9,4	2,359	20	3,440	46	5,218
1,7	1.003	4,3	1,592	6,9	2,021	9,5	2,371	21	3,520	47	5,272
1,8	1,032	4,4	1,614	7,0	2,036	9,6	2,384	22	3,600	48	5,330
1,9	1,060	4,5	1.632	7,1	2,050	9,7	2.396	23	3,679	49	5,385
2,0	1,088	4,6	1;648	7,2	2,064	9,8	2,408	24	3,764	50	5,440
2,1	1,117	4,7	1,664	7,3	2,078	9,9	2,421	25	3,840		
2,2	1,141	4;8	1,682	7,4	2,092	10,0	2,433	26	3,919		
2,3	1,166	4,9	1,701	7,5	2,107	10,5	2,490	27	3,995		
2,4	1,192	5,0	1,720	7,6	2,121	11,0	2,548	28	4,070		
2,5	1,216	5,1	1,737	7,7	2,136	11,5	2,559	29	4,142		
2,6	1,240	5,2	1,753	7,8	2,151	12,0	2,663	30	4,214		

CONDENSATION DES GAZ NITREUX.

Généralités. — Avec les appareils décrits jusqu'ici, on peut constituer une fabrique d'acide sulfurique ; anciennement on n'en employait pas d'autres, sauf ceux qui servent à concentrer l'acide des chambres pour la fabrication de l'acide à 66°. Mais, comme on est obligé de travailler dans les chambres avec un certain excès de produits nitreux, ceux-ci se trouvaient entraînés par le torrent gazeux jusque dans l'atmosphère et leur perte constituait pour le fabricant une dépense onéreuse. De nombreux essais ont été faits pour arriver à condenser ces produits, mais le seul procédé qui ait reçu définitivement la sanction de l'expérience est celui de Gay-Lussac. Il repose sur l'emploi d'acide sulfurique à 62° B pour condenser les vapeurs nitreuses.

L'azote et le protoxyde d'azote ne peuvent être dissous dans l'acide sulfurique, ainsi tout l'acide nitrique qui se trouve réduit à ce point est perdu. Le bioxyde d'azote est aussi sans action par lui-même; mais, s'il rencontre de l'oxygène, il s'oxyde et, en présence de l'acide sulfurique concentré, il se transforme en acide nitreux, lequel se dissout de suite dans l'acide sulfurique avec séparation d'eau. Cette dissolution est tout à fait stable; tellement qu'on peut la distiller sans qu'elle dégage de preduits nitreux, et qu'un courant d'acide sulfureux est incapable de décomposer complètement à froid une dissolution d'acide nitreux dans l'acide sulfurique à 66°; même à chaud la réaction est encore incomplète, si l'eau n'intervient pas.

Cette dissolution est la même que celle des cristaux des chambres dans l'acide sulfurique de densité supérieure à 1.55 (55°B).

Lorsqu'on vient à y ajouter de l'eau, il y a décomposition avec dégagement de bioxyde d'azote, à moins qu'on ait fait intervenir brusquement un grand excès d'eau (Fremy).

Cette dissolution aqueuse chauffée cède encore beaucoup de bioxyde d'azote. D'après MM. Rammelsberg et Philipp, dans cette décomposition de la dissolution des cristaux des chambres de plomb, il se produit à froid : $\frac{2}{8}$ de bioxyde d'azote, $\frac{5}{8}$ d'acide nitreux, et $\frac{1}{8}$ d'acide nitrique.

D'après M. Weber la combinaison cristalline qui se forme dans les chambres et qui constitue l'acide nitroso-sulfurique en combinaison dans l'acide sulfurique concentré a pour formule $2SO^3,AzO^3,HO$.

L'acide hypoazotique peut être dissous également. Dans l'acide à 66°, la dissolution se fait avec formation d'acide nitrique, elle n'est pas colorée : elle commence par dégager, sous l'action de la chaleur, presque tout son acide hypoazotique, après quoi il reste une dissolution de cristaux des chambres, qui se décompose dans l'eau en dégageant des vapeurs rutilantes. Dans l'acide à 60° B, la solution est jaune rougeâtre, et émet continuellement des vapeurs rutilantes, elle perd tout son acide hypoazotique sous l'action de la chaleur, en dessous du point d'ébullition, si bien que le liquide ne réagit plus sur le permanganate. Dans les acides de densité infé-

rieure, la coloration varie avec la dilution de l'acide, et il semble qu'il y a dissolution pure et simple, dégageant l'acide hypoazotique à une température d'autant plus basse que l'acide sulfurique est plus étendu (Winklet).

Le bioxyde d'azote, réagissant sur l'acide nitrique dissous dans l'acide sulfurique, donne l'acide *nitroso-sulfurique* (Lunge).

En résumé, l'acide sulfurique d'une densité supérieure à 1.7 (60° B) peut dissoudre l'acide nitreux et l'acide hypoazotique que contiennent les gaz à la sortie des chambres, mais le premier corps donne une combinaison stable, tandis que le second est en simple dissolution.

Ce procédé si remarquable, et d'une aussi grande simplicité, inventé en 1827 par Gay-Lussac, ne fut appliqué d'une façon suivie qu'en 1842, à l'usine de Chauny, dont l'inventeur était alors directeur; il se répandit très lentement dans les autres usines, dont quelques-unes l'ont même abandonné, et continuent à perdre les vapeurs nitreuses.

Les causes de cet insuccès partiel sont diverses : d'abord la restitution aux chambres des produits nitreux condensés était une opération délicate et imparfaite jusqu'à ces dernières années, ensuite les colonnes Gay-Lussac ou les appareils analogues étaient souvent installés d'une façon insuffisante; on n'attachait pas toujours une grande importance à la composition des gaz en queue des chambres, et l'on croyait bien faire en n'y laissant qu'un excès à peine sensible d'oxygène; dans ce cas, le bioxyde d'azote traversait inutilement les colonnes et se perdait quand même dans l'atmosphère; enfin, quand on introduisait un excès d'eau dans les chambres, une partie des gaz nitreux était perdue à l'état de protoxyde, et l'on en concluait que l'appareil de Gay-Lussac ne fonctionnait pas.

Condenseur de Gay-Lussac. — Le condenseur de Gay-Lussac se compose d'une tour en plomb remplie de matériaux présentant une grande surface et inattaquables par l'acide. Afin d'arriver à un épuisement méthodique des gaz par l'acide sulfurique, on emploie une colonne élevée, parcourue de haut en bas par l'acide sulfurique et de bas en haut par le gaz des chambres, garnie avec assez de soin pour qu'on soit sûr que le liquide et les gaz ne puissent circuler l'un à côté de l'autre sans se mélanger.

La colonne de Gay-Lussac est tantôt ronde, tantôt carrée. La figure 94 représente une colonne ronde : cette dernière disposition procure une économie de plomb à section égale, et le métal étant plus raidi se fatigue moins.

La section de la colonne doit être suffisante pour que le passage des gaz n'y soit pas gêné.

Il n'y a pas de règle fixe pour indiquer les dimensions à donner à ces colonnes. On admet généralement qu'une tour de 2 mètres de diamètre et de 10 à 11 mètres de haut suffit pour un appareil de 4000 à 5000 mètres cubes : le cube de la tour ne forme pas alors 1 p. 100 du cube des chambres. Il est clair qu'en augmentant ces dimensions on arriverait encore à une meilleure absorption, mais les frais de construction et d'entretretien finiraient par devenir trop considérables.

Dans les usines où l'on brûle des pyrites, un condenseur garni avec soin sera largement suffisant s'il représente environ 1 p. 100 de la capacité des chambres; si l'on brûle du soufre, on pourra diminuer les dimensions, parce que le volume des

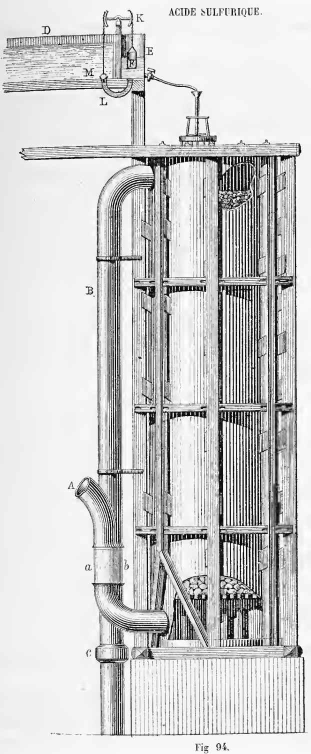


Fig 94.

gaz à épuiser sera moindre. Dans ce cas, on se contente parfois de colonnes en poterie garnies de coke.

Dans les grandes usines, les tours de Gay-Lussac sont construites en plomb de 3 à 4 millimètres.

Il est essentiel d'établir ces tours sur des fondations très solides, que l'on garnit d'une chape de ciment bien plane. Sur ce ciment goudronné on pose une lame de vieux plomb pour préserver la cuvette de tout contact dangereux, et la maçonnerie de l'action corrosive des fuites. Cette lame de plomb déborde partout la maçonnerie.

La charpente est formée de quatre à huit poteaux avec traverses horizontales, les poteaux sont assemblés à tenon dans une semelle entourant la cuvette.

La cuvette est en plomb de même épaisseur que les parois, elle est d'une seule pièce : généralement elle n'est pas soudée à la tour, mais forme avec les parois un joint hydraulique dont le niveau est maintenu constant par un trop-plein par où s'écoule l'acide qui a traversé la tour. Quand la tour est circulaire, on emboutit les bords de la cuvette pour les redresser verticalement, quand elle est carrée, on redresse les bords et on plie les angles au lieu de les couper pour ne pas y faire de soudures.

On établit les parois en déroulant les feuilles, comme nous l'avons déjà expliqué, si la tour est carrée ; si elle est ronde, on construit la tour par anneaux superposés que l'on soude ensuite sur place. Dans ce cas, on ne monte pas d'un coup toute la charpente, mais on laisse jusqu'au bout vide la place de un ou deux montants pour ménager le passage des anneaux de plomb.

Le remplissage de la tour doit être fait avec le plus grand soin. On peut garnir le bas de briques très cuites posées de champ, en ménageant entre elles des intervalles suffisants pour répartir le gaz sur toute la section, ou bien on le laisse vide sous une grille formée de barres de fer garnies de plomb reposant sur des pièces de poterie. Sur ce soubassement repose la garniture de la tour : elle est quelquefois composée de pièces en verre ou en poterie, mais généralement de coke. Cette matière a l'avantage d'être légère, d'un prix peu élevé, et de présenter aux gaz une surface irrégulière favorisant leur contact avec l'acide. Il faut se garder d'employer du coke de cornues qui est trop friable, et qui, en s'écrasant, boucherait le tirage. On doit choisir du coke métallurgique, gris, à éclat et à son métalliques. On commence par former les étages supérieurs de gros fragments de 30 centim. de longueur environ, croisés l'un sur l'autre ; pour que le plomb ne soit pas déchiré, on a soin de poser contre le métal les têtes arrondies et relativement polies des morceaux qui ont touché toutes les parois du four. Ce travail doit être fait à la main et très soigneusement. A mesure qu'on s'élève à partir du premier tiers, on diminue la grosseur des fragments, en haut ils ont la dimension d'un œuf.

Le coke dur n'étant pas du tout attaqué par l'acide sulfurique nitreux, la tour débite un liquide clair au bout de deux ou trois jours de marche, après que les poussières ont été entraînées.

Dans les premiers appareils, pour éviter l'écrasement du coke, on divisait la tour en deux ou trois parties par des grilles horizontales, qui en interrompaient la charge et venaient reposer sur les charpentes à travers la paroi à laquelle elles étaient soudées ; mais, par suite des tassements inévitables dans la garniture, ces

grilles déchiraient les parois et entraînaient un entretien considérable ; on a renoncé à cette disposition très inutile.

Une fois la tour remplie, on soude sur les parois le couvercle, qui est soutenu par des attaches en plomb, suspendues à des fers à T plombés.

Les gaz sont amenés des chambres par le tuyau en plomb A, muni d'une lanterne *a* permettant d'observer la couleur des gaz ; ils arrivent au bas de la tour. ils s'échappent en haut par le tuyau B, muni également d'une lanterne *b* et d'un tambour *c* qui conduit le registre régulateur du tirage. Dans la figure 62, le tirage est supposé déterminé par la cheminée de l'usine, et le tuyau B va rejoindre un carneau qui communique avec la cheminée. Lorsqu'on ne dispose que d'un tirage très faible, il est bon de placer la tour près de la dernière chambre afin de ne pas augmenter les résistances par l'interposition d'un trop long conduit. Autrement, il y a avantage à l'en éloigner pour que les gaz arrivent secs et froids à la tour. Dans le premier cas, on arrive au même résultat en faisant préalablement circuler les gaz dans une longue caisse refroidie par de l'eau, ou traversée par un filet d'acide sulfurique.

En réalité, on détermine principalement la position de la colonne Gay-Lussac par la condition que la surveillance en soit facile.

Distribution de l'acide sulfurique. — L'acide sulfurique est élevé par un monte-jus dans le réservoir D situé au-dessus du couvercle de la tour.

Pour répartir le liquide sur la surface du coke dans la colonne, il serait très difficile de régulariser l'écoulement par des robinets ; ceux-ci s'obstrueraient facilement, et d'ailleurs le réglage d'un grand nombre de robinets serait très délicat.

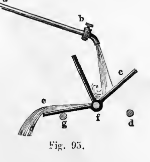


Fig. 95.

Gay-Lussac avait adopté un double auget à mouvement alternatif (fig. 95), mobile autour de l'axe F en grès qui butait contre deux arrêts en terre cuite *d g* ; mais ce mode de distribution, toujours assez imparfait, ne fonctionne pas bien dans ce cas où il s'agit d'un petit débit.

Actuellement, on emploie de préférence le distributeur de M. Schlœsing, qui fut établi pour la première fois à Aussig, en Bohème, par M. Segner. C'est un tourniquet à réaction A en verre, tournant sur une crapaudine de verre (fig. 96), qui distribue tout l'acide fourni par un robinet *b* aux seize compartiments égaux d'une cuvette en plomb B établie au sommet de la tour. De la sorte, le robinet *b* de réglage est unique, et si le tourniquet est suffisamment mobile, on est sûr que tous les compartiments reçoivent la même quantité d'acide. De plus, le robinet de réglage et les ajutages du tourniquet, ayant à fournir tout le débit de l'acide, ont une ouverture assez grande et courent peu de risques d'être bouchés.

Du fond de chaque compartiment part un tuyau en plomb qui va déboucher sur le couvercle de la tour, environ à la moitié du rayon. Ce tuyau est rarement soudé, généralement il aboutit à une petite cloche (fig. 96 *a*), qui plonge dans un bain hydraulique pratiqué dans le couvercle.

Ce petit appareil distribue très exactement l'acide qu'il reçoit, reste à régulariser

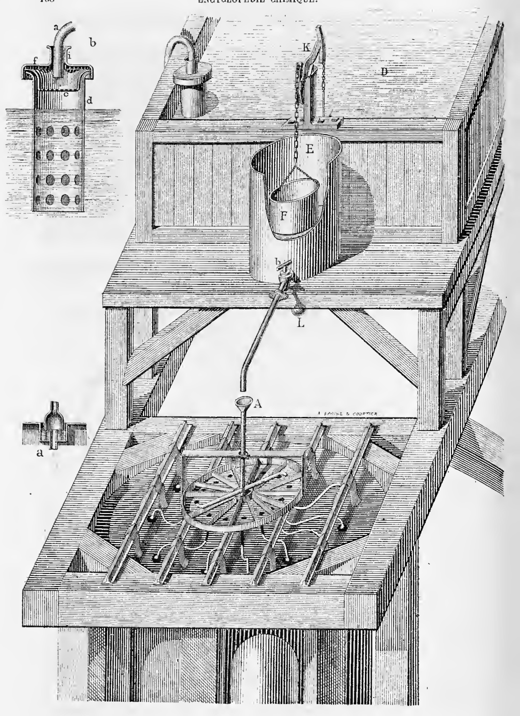


Fig. 96.

son alimentation. Autrefois, on employait une espèce de vase de Mariotte (fig. 97) *z*, disposé dans une bâche E. L'acide s'écoulait par le tuyau *b*, et dès qu'il démasquait l'ouverture *s*, de l'air rentrait dans le vase et le niveau se rétablissait. On avait donc en E un vase à niveau constant, et par suite un débit régulier. La soupape *s*, manœuvrée par la tige *c*, servait à fermer le réservoir pendant qu'on le remplissait par le tuyau *x* muni d'un robinet. Pendant cette opération, il fallait ouvrir le tampon supérieur.

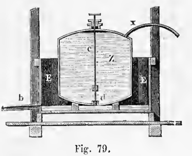


Fig. 79.

Cet appareil, ainsi que plusieurs autres, fondés sur le principe de Mariotte, ne fonctionnent plus dès qu'il y a quelque fissure permettant à l'air d'y rentrer.

Sur les figures 94 et 96, on voit un flotteur régulateur très commode. D est le réservoir d'acide, il communique par le tuyau L avec la bâche d'alimentation E. L'écoulement par le tuyau L est réglé par une soupape à boulet M, suspendue à un balancier K, reposant sur un couteau en acier I, qui porte à l'autre extrémité un vase F qui flotte dans la bâche E. Lorsque l'acide dans E s'élève, la soupape se ferme, et inversement; on maintient donc ainsi un niveau constant dans la bâche d'alimentation, et par suite un écoulement constant par le robinet. Pour changer le débit, il suffit de lester ou de vider plus ou moins le vase F, de façon à faire varier le niveau normal en E.

Monte-acide. — A cause de la hauteur des fours de Gay-Lussac, il est impossible de remplir directement leurs réservoirs d'alimentation; le plus souvent, on utilise à cet usage des monte-jus en fonte ou en plomb, actionnés par l'air comprimé.

Il ne faut pas songer ici à employer la vapeur pour déterminer la pression, puisque l'acide doit forcément être concentré; d'ailleurs, les réflexions faites au sujet de la figure 82 ont leur application ici.

Généralement, les monte-acide sont actionnés par une pompe à air, commandée directement par un moteur spécial, dont la vapeur peut être dirigée ensuite dans les chambres. Il est bon que le tuyau d'air comprimé forme un coude de quelques mètres de haut avant d'aboutir sur le monte-acide, afin d'empêcher le retour du liquide à la pompe. Ce tuyau, en plomb épais, est pourvu d'un robinet pour évacuer l'air après chaque opération.

La figure 98 représente un monte-acide A en fonte avec sa tuyauterie. Il est placé horizontalement dans une fosse. Cette disposition met les ouvriers à l'abri du danger, en cas de rupture du trou d'homme *e*. La fonte a de quatre à cinq centimètres d'épaisseur. L'acide arrive par un tuyau *a* qui plonge dans la tubulure correspondante, de façon que l'acide ne touche pas la paroi. La tubulure *b* reçoit ce tuyau à air comprimé muni d'un robinet : le tuyau *c* d'évacuation plonge dans une petite pochette *s*, de façon à vider complètement l'appareil.

Le tuyau d'arrivée de l'acide est fermé par le tampon *g* en alliage dur, qui est serré sur une matrice du même métal par une tige filetée, garnie de plomb et

commandée par un volant. Ce mécanisme est logé dans un manchon en plomb B, que l'on met à volonté en communication avec les réservoirs à acide C ou D, suivant qu'on soulève les tampons *h* ou *l*. La cloche *i*, soudée sur la tige, contribue avec le diaphragme *m* à empêcher les projections d'acide dans le cas où le tampon *g* serait mal fermé.

La pompe à air doit être pourvue d'un régulateur de mouvement ; sans cette précaution, elle s'affole lorsque le monte-acide se vide. L'ouvrier reconnaît que ce moment est arrivé au changement de bruit des soupapes ; il ouvre alors le robinet *f* pour permettre de remplir de nouveau le monte-acide.

Le même monte-acide peut servir à remplir plusieurs réservoirs ; pour cela, il

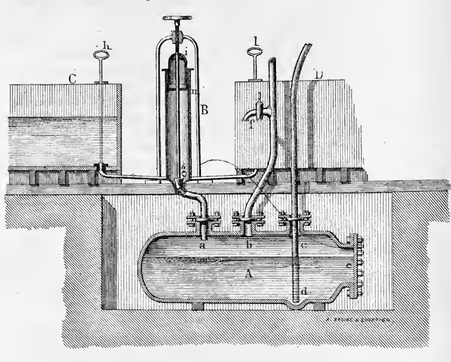


Fig. 98.

suffit de faire aboutir le tube d'ascension dans une bâche du fond de laquelle partent autant de tuyaux qu'il y a de réservoirs à alimenter : chaque tuyau est fermé par un tampon que l'on manœuvre à l'aide d'une tige plombée.

Lorsque le monte-acide est vide, l'air s'échappe avec une grande force en projetant les dernières portions d'acide. Pour éviter les accidents pouvant résulter de ces entraînements, il est prudent d'employer le dispositif représenté figure 96 *b*. Le tuyau *a* d'ascension crache sur un tamis en plomb *c* suspendu par quelques crochets dans un cylindre en plomb à jour *s*. L'air s'échappe par les dentelures *e* sous le couvercle *f* qui retient les gouttes d'acide entraînées, les goutelettes tombent à travers le tamis, enfin la tubulure *i* empêche les projections latérales.

Dans une usine considérable, il est bon d'avoir au moins deux monte-jus, l'un

se remplissant pendant que l'autre se vide. De cette façon, la pompe à air fonctionne d'une façon continue.

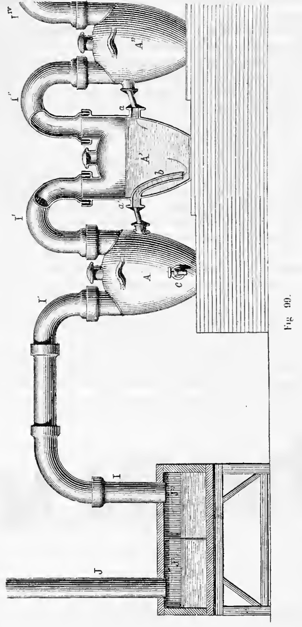


Fig. 99.

Autres condenseurs. — Dans quelques usines, on remplace la tour de Gay-Lussac par une batterie de touries en grès que les gaz doivent traverser avant d'arriver à la cheminée (fig. 99). Dans ce cas, on commence généralement par faire suivre aux gaz un long canal J' J'', divisé en deux par une cloison longitudinale, où

ils se refroidissent et se dessèchent ; puis ils circulent par les tuyaux I I′ I″ I‴............ dans une série de trente à quarante touries remplies aux deux tiers d'acide sulfurique. Il est bon de faire circuler l'acide en sens contraire du mouvement du gaz [1].

Dans les petites usines travaillant au soufre, on remplace parfois la tour de Gay-Lussac par une ou plusieurs colonnes en poterie remplies de coke ou par une petite colonne en grès contenant des plateaux superposés sur lesquels coule l'acide.

Ces dispositions ont l'avantage d'être moins coûteuses et de n'exiger que des pièces d'une installation très facile, et dont les dimensions relativement considérables permettent d'éviter les frottements, mais par contre le contact des gaz avec l'acide sulfurique n'a lieu que par des surfaces peu étendues, et par suite l'absorption des vapeurs nitreuses est moins complète.

Dessiccation des gaz. Avant de pénétrer dans le condenseur, les gaz doivent être aussi secs et froids que possible, parce que la chaleur et l'humidité diminuent le pouvoir absorbant de l'acide; aussi n'envoie-t-on que peu de vapeurs dans la dernière chambre, et parfois on n'en envoie pas du tout.

Lorsque la tour de Gay-Lussac est éloignée de la dernière chambre, le tuyau de plomb qui amène les gaz fonctionne comme un réfrigérant et son action suffit souvent. Autrement il sera bon de dessécher les gaz avant leur entrée dans la tour. On emploiera l'appareil représenté figures 101 et 102, composé d'une caisse divi-

1. Pour éviter la manipulation qu'exigerait cette circulation s'il fallait transvaser l'acide d'une tourie dans l'autre, il est commode d'employer la disposition indiquée dans la figure 99. Les touries sont en cascade, chacune d'elles, A′ par ex., reçoit l'acide de la précédente A″ par la tubulure *a*, tandis que celui qu'elle verse dans la suivante A part du fond par le tuyau de grès *b* faisant corps avec la tubulure *a′*, et s'échappe par un tube de grès ou de verre latté sur cette tubulure.

La dernière tourie A se vide par un robinet en grès *c* dont on règle l'écoulement. La première est alimentée au moyen d'un tuyau en grès à entonnoir qui pénètre par la tubulure du milieu et plonge dans l'acide.

On peut aussi employer l'appareil de l'usine de Kunheim, près Berlin (fig. 100), dans lequel les tou-

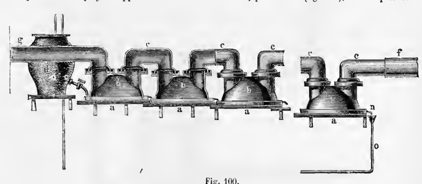


Fig. 100.

ries sont remplacées par de grandes terrines *a* disposées en cascade, et dans lesquelles reposent à joint hydraulique des cloches en grès *b* reliées entre elles par le tuyau *c*.

L'acide fourni par le réservoir *b* sort par un robinet de réglage, arrive dans la première cuvette *a*, passe de là dans la seconde, et ainsi de suite jusqu'à la dernière dont le trop-plein s'écoule dans le tuyau o. Les gaz viennent de la dernière chambre par le tuyau *f*, passent successivement dans tous les vases, et finalement s'échappent par le tuyau *g* qui les conduit à la cheminée, par l'intermédiaire d'un régulateur de tirage.

sée par des cloisons longitudinales, et remplie en partie d'acide sulfurique. Les gaz s'introduisent en *g*, lèchent la surface de l'acide, en circulant dans les divers com-

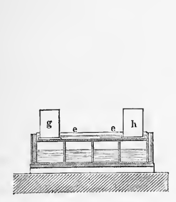


Fig. 101.

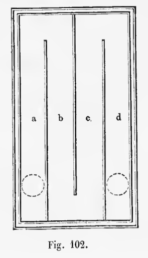


Fig. 102.

partiments, et sortent en *h*. La caisse est refroidie par un courant d'eau coulant sur le couvercle *ee* et dans l'enveloppe.

On voit souvent cet appareil, même dans les usines qui ne sont pas pourvues de condenseurs Gay-Lussac. Il sert alors à réunir les dernières traces d'acide entraînées par les gaz. Les compartiments sont alors remplis d'acide faible ou d'eau.

Appareil de Kuhlmann. Quelques fabricants font absorber les vapeurs nitreuses par de l'eau en forçant les gaz à circuler dans une série de grands vases de Woolff. Dans l'usine Kuhlmann (d'Amiens), on employait trois séries de 10 flacons de Woolff : la première série contenait de l'eau pure qui retenait la majeure partie des vapeurs nitreuses à l'état d'acide nitrique, la deuxième série contenait une solution de nitrate de baryte, alimentée par la troisième qui recevait de l'eau chargée de carbonate de baryte naturel (withérite). Il s'y formait un dépôt de sulfate de baryte (blanc fixe).

M. Kuhlmann a également proposé d'employer les gaz acides à saturer des eaux ammoniacales dans des colonnes à coke de façon à produire des sels ammoniacaux qui entraient dans la composition d'engrais.

En définitive aucun procédé n'a pu détrôner celui de Gay-Lussac.

Quand on emploie ce procédé, il faut que l'acide sulfurique marque au moins 60°. C'est le degré qu'on peut obtenir avec des chaudières à concentrer placées sur les fours ou sur les canaux. Il est préférable de se servir de l'acide à 62° que fournit facilement la tour de Glover. Toutefois comme cet acide gèle l'hiver dans les tuyaux, il faut pendant les grands froids diminuer le degré jusqu'à 60. Il est clair que si les frais de concentration n'étaient pas trop considérables, il vaudrait encore mieux employer de l'acide à 66°.

Quantité d'acide à envoyer au condenseur. La quantité d'acide à employer dans la tour de Gay-Lussac doit être aussi grande que possible. D'après M. Bode, il faut

théoriquement 56 p. 100 de la production totale pour obtenir de l'acide saturé de vapeurs nitreuses. Dans la pratique, il faut donc dépasser cette proportion.

Avec une marche tout à fait satisfaisante, on trouvera dans l'acide à la sortie de la tour 1,5 à 3,5 p. 100 environ d'acide nitreux. Nous donnons les analyses suivantes :

Densité		1,714	1,721
Acide sulfurique (SO^3,HO)	73,745	76,70	75,80
Eau	23,646		
Acide nitreux	2,550	1,60	3,17
Acide nitrique	0,256	0,90	1,14
Mat. organique	0.022	—	—
Sulfate de plomb	Winkler	0,006	traces
		Kolb	

Il est probable que l'acide nitrique indiqué dans ces analyses provient d'un procédé de dosage défectueux. On ne trouve, en effet, d'habitude que de l'acide nitreux, et par suite l'acide sulfurique nitreux doit être considéré comme une solution sulfurique d'acide nitroso-sulfurique. L'acide sort de la tour à un degré plus faible qu'à l'entrée, mais une différence de plus d'un demi-degré dénote un excès d'humidité dans les gaz.

Surveillance de la tour Gay-Lussac. Pour se rendre compte de la marche de l'appareil Gay-Lussac, il est bon de doser tous les jours la quantité d'acide nitreux condensé dans l'acide sulfurique. Cette opération est très simple puisque l'acide nitroso-sulfurique se comporte comme une simple dissolution d'acide nitreux vis-à-vis des composés oxydants. L'emploi du permanganate de potasse est très commode pour cet essai. Comme, dans les calculs de rendement, on prend, pour base de l'emploi de composés nitreux, le nitrate de soude, on titre l'acide nitroso-sulfurique en nitrate de soude; on peut employer comme solution titrée 11 gr. 170 de permanganate dissous dans un litre. Chaque centimètre cube correspond à $6^{mg}75$ d'acide nitreux, soit 20 milligrammes de nitrate de soude. On emploie 20 centim. cubes de permanganate étendu dans 100 centim. cubes d'eau portée à 40°, et l'on verse avec une burette graduée l'acide à tirer, jusqu'à ce que la dernière goutte décolore la liqueur.

On doit trouver entre 1 et 3,5 pour 100 d'acide nitreux, soit 2,2 et 7,8 de nitrate de soude.

La couleur des gaz aux lanternes d'entrée et de sortie fournit des indications précieuses. La lanterne d'entrée doit être rouge et la lanterne de sortie parfaitement incolore. Toutefois, si on se bornait à ces indications on courrait risque de commettre des erreurs grossières. En effet, si, par suite d'un tirage trop faible, il n'y a pas eu assez d'air dans les chambres, il y aura du bioxyde d'azote entraîné, et ce bioxyde d'azote traversera l'appareil sans être retenu, et cependant la lanterne d'entrée pourra être rouge à moins que l'air ne manque absolument. La lanterne de sortie sera parfaitement décolorée, mais le gaz en arrivant dans l'atmosphère deviendra rutilant.

Un trop fort tirage empêchera également l'action de la tour en y amenant un excès d'acide sulfureux; dans ce cas la lanterne d'entrée sera décolorée.

Dans l'un et l'autre cas, on voit l'acide se colorer en violet, dégager en présence de l'air des bulles de bioxyde d'azote et s'échauffer par suite de la formation d'acide sulfurique.

On ne peut imaginer une plus mauvaise marche que celle qui amène à la tour tantôt du bioxyde d'azote et tantôt de l'acide sulfureux. Aussi doit-on fréquemment contrôler le fonctionnement du tirage par des dosages d'oxygène dans les gaz à la sortie de la tour. Il doit y avoir de 5 à 6 pour 100 d'oxygène dans le mélange gazeux.

Procédé Benker et Lan pour améliorer le fonctionnement de la tour de Gay-Lussac. Nous avons déjà vu qu'en présence d'un excès de vapeur d'eau les composés nitreux peuvent être réduits à l'état de protoxyde d'azote ou même d'azote si l'oxygène vient à manquer, et que les gaz ne sont pas absorbés par l'acide sulfurique; que le bioxyde d'azote n'est pas non plus absorbé, mais qu'en présence d'un excès d'oxygène et d'acide sulfurique il se transforme en acide nitreux qui se combine à l'acide sulfurique, enfin que l'acide hyponitrique ne forme avec l'acide sulfurique qu'une simple dissolution ayant une tension très sensible, ou que, s'il y a combinaison, elle est tellement instable qu'à la température ordinaire elle dégage des vapeurs rutilantes. Il en résulte qu'en présence de l'excès énorme de gaz inertes qui traversent la tour de Gay-Lussac l'acide hyponitrique ne peut rester en dissolution dans l'acide sulfurique, d'où une perte de produits nitreux. Mais si en même temps que l'oxygène, l'azote et les vapeurs nitreuses, on fait arriver dans la tour une quantité convenable d'acide sulfureux, l'acide hyponitrique ne pourra exister et il n'y aura que de l'acide nitreux, parfaitement absorbable par l'acide sulfurique tant qu'il restera un excès convenable d'oxygène. MM. Benker et Lan ont breveté cette idée consistant à introduire à volonté de l'acide sulfureux dans le courant gazeux avant son entrée dans le condenseur de Gay-Lussac.

Dans les installations faites pour appliquer ce procédé (fig. 105), on aspire avec un petit injecteur à jet de vapeur A, par un tuyau B, de l'acide sulfureux puisé dans les conduits de gaz à la sortie des fours; le mélange de gaz et de vapeur lancé par cet injecteur se condense dans un refrigérant B alimenté par le robinet C, puis achève de se sécher dans une colonne à coke C où coule de l'acide sulfurique par la pomme d'arrosoir d, et de là se rend par le tube en plomb D dans le tuyau qui amène les gaz à la tour de Gay-Lussac. Il est clair que le mélange d'une petite quantité d'acide sulfureux avec une atmosphère contenant de l'acide hyponitrique détermine la réduction de celui-ci, et s'il y a assez d'oxygène pour empêcher la formation de bioxyde d'azote, l'acide hyponitrique se transformera en acide nitreux qui donnera avec l'acide sulfurique une combinaison fixe. On reconnaît qu'il reste une trace d'acide sulfureux à la sortie au moyen d'un papier au nitroprussiate de zinc, qui prend une coloration rose sous l'action de l'acide sulfureux. Mais si l'on introduit un excès d'acide sulfureux, les accidents indiqués ci-dessus seront la conséquence directe de cette mauvaise marche. Il faut donc suivre attentivement la marche de la colonne de Gay-Lussac, en dosant fréquemment l'oxygène à la sortie, et régler, au moyen du robinet à vapeur *a*, l'introduction de l'acide sulfureux, de façon à laisser toujours, dans l'atmosphère de l'appareil, un excès d'oxygène; aussi dans une usine pourvue de plusieurs colonnes de Gay-Lussac, y aurait-il peut-être

avantage de n'appliquer ce dispositif qu'à une colonne spéciale recevant les gaz de toutes les autres.

Avec cette disposition bien réglée, on constate presque toujours un enrichissement de l'acide sulfurique en produits nitreux.

Le procédé Benker et Lan peut également permettre d'augmenter le rendement

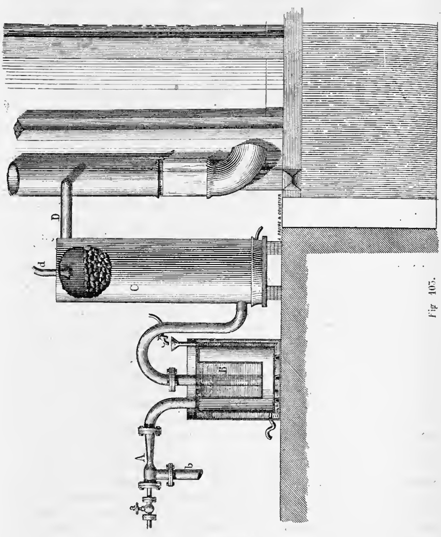


Fig. 105.

des chambres de plomb. Nous avons déjà fait remarquer que, pour transporter l'oxygène atmosphérique sur la totalité de l'acide sulfureux, il faut que les produits nitreux s'oxydent et se réduisent un grand nombre de fois, d'où la nécessité de ménager aux gaz une durée de contact assez longue. Mais si on force la dose d'acide nitrique introduite en vingt quatre heures dans les appareils, et le tirage des chambres, on arrive à oxyder, dans le même cube d'appareils, une plus grande

quantité d'acide sulfureux dans le même temps. Avec les installations ordinaires, à cette augmentation de rendement correspond généralement une plus grande dépense d'acide nitrique parce que la tour de Gay-Lussac reçoit l'acide hyponitrique qui n'est retenu que très imparfaitement. En se ménageant la possibilité de transformer en acide nitroso-sulfurique fixe ce produit instable on le retient, et on le restitue à la fabrication, qui se trouve augmentée sans être grevée par la perte d'un produit coûteux. Il va sans dire que ce raisonnement suppose que l'installation des fours permette de brûler une plus grande proportion de soufre ou de pyrites.

RESTITUTION AUX CHAMBRES DES PRODUITS NITREUX.

On peut compter que l'application d'un bon condenseur de Gay-Lussac permet d'économiser les deux tiers environ de l'acide nitrique ou du nitrate de soude consommés autrefois dans cette fabrication. Il nous reste à voir comment on fait rentrer dans la circulation les produits nitreux retenus en combinaison dans l'acide sulfurique.

Décomposition de l'acide sulfurique nitreux dans les chambres. — Nous avons vu que cette combinaison est détruite lorsque l'on étend l'acide avec de l'eau ou même avec de l'acide dilué. Dans les anciennes usines, on se contentait de diriger la dissolution dans la cuvette des grandes chambres, près de l'entrée des gaz, et elle s'y trouvait décomposée par l'acide suffisamment étendu d'eau; mais, comme, dans cette décomposition, il se produit de l'acide nitrique, le fond de la cuvette était rapidement percé.

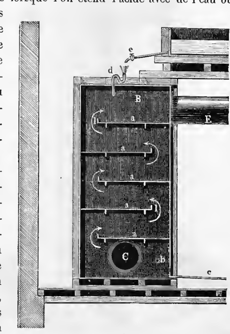


Fig. 104.

Pour éviter les réparations aux grandes chambres nécessitées par cette attaque du plomb, on recourut à l'emploi d'un petit tambour en tête B, figure 104, où l'on faisait concourir l'action de l'acide sulfureux et celle de la vapeur d'eau à la réduction de l'acide nitreux. Ce liquide était élevé dans un réservoir placé à la partie supérieure, d'où il coulait, par le robinet *e*, dans le tube en S *d*, qui l'amenait sur la première tablette *a*, il tombait de tablette en tablette, en formant sur chacune une nappe de $0^m,10$ de hauteur, tandis que les gaz sulfureux amenés par le tuyau C et la vapeur lancée par le petit tube *b* montaient en sens contraire, et décomposaient le liquide des tablettes avec lequel ils étaient en contact. Arrivé en

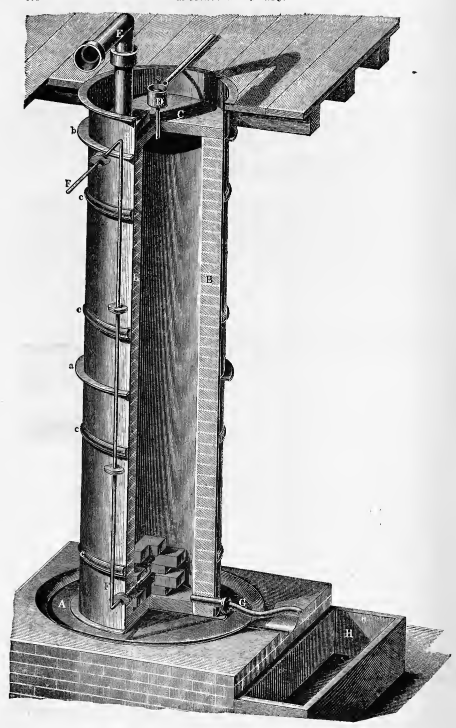


Fig. 105.

haut, le courant gazeux, chargé de produits nitreux, se rendait dans les chambres par le gros tuyau E, tandis que l'acide sulfurique très étendu et dénitrifié s'écoulait par le tube *c*, pour se rendre dans la cuvette de la première chambre. Ces tambours s'attaquaient rapidement, parce que le poids d'acide qui y circulait formait un volant insuffisant pour parer aux inégalités inévitables dans l'arrivée des gaz chauds et de la vapeur. Il en résultait que le degré de l'acide était constamment variable, ce qui est une cause d'attaque du plomb; et il devait arriver de temps en temps qu'en bas l'acide contînt de l'acide nitrique.

Dans les usines anglaises, on se contentait de faire arriver dans un petit bassin en grès disposé dans la première chambre, près de l'arrivée des gaz, de l'eau et de l'acide nitreux en proportions réglées par deux robinets et de porter le mélange à l'ébullition par un jet de vapeur : l'acide sulfureux contribuait à la réaction et préservait un peu le plomb. Pour compléter cette disposition, il est bon de faire couler l'acide nitroso-sulfurique dilué sur une cascade de terrines comme celle qui est représentée figure 56, de façon à donner à l'acide sulfureux le temps de décomposer les produits nitreux avant qu'ils viennent se mélanger au liquide de la cuvette.

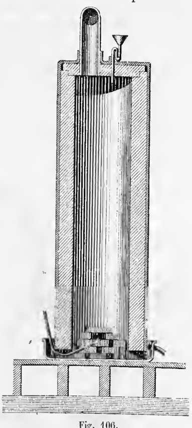


Fig. 106.

Colonne dénitrante. — Ces dispositions ont été abandonnées presque partout, et remplacées d'abord parce qu'on appelait une *colonne dénitrante* (Kochtrommel) dans laquelle la dénitrification se produit uniquement sous l'action de la vapeur.

La figure 105 représente en coupe une de ces tours établie dans les usines de Freiberg. Elle a 3m,50 de haut et 0m,90 de diamètre intérieur. L'enveloppe est formée de trois bagues en plomb épais soudées en *a* et *b* et par quatre anneaux en fer *cc*. Pour protéger le plomb contre le contact de l'acide, on a établi une garniture intérieure B en briques cuites dans du goudron, et reliées par un mortier de glaise et de brai de goudron.

Le bassin G forme joint hydraulique.

La partie supérieure est fermée par un couvercle C en lave, qui repose sur la garniture inférieure et porte au centre le tuyau en plomb D pour l'introduction de l'acide sulfurique nitreux, l'entonnoir de ce tuyau forme joint hydraulique. A côté est encastrée la conduite de sortie E en poterie, qui conduit les gaz nitreux dans les chambres de plomb.

La vapeur d'eau est introduite en bas par le tuyau F au dessus du bain d'acide;

le bout du tube est protégé par des assises de briques disposées de façon à laisser des vides pour la circulation de la vapeur et de l'acide. Au-dessus de ces briques le cylindre est rempli de morceaux de quartz, ou de fragments de poterie, dont la dimension va en diminuant de bas en haut depuis la grosseur du poing jusqu'à celle d'une noix.

Dans beaucoup d'usines on se contentait d'une dénitrante de dimensions beaucoup plus faibles, telle que celle qui est représentée figure 106, et qui a servi pour un appareil recevant les gaz de la combustion de 1800 kilogrammes de soufre. Elle avait 2 mètres de hauteur et 0m,40 de diamètre intérieur. La garniture était formée d'un cylindre de lave reposant dans un bain hydraulique en plomb, et entouré d'une enveloppe de plomb. Le couvercle était également en lave. Comme dans le modèle précédent, l'arrivée de vapeur était protégée par quelques assises de briques posées à claire-voie, et le reste du cylindre était rempli de fragments de quartz.

Cruches dénitrantes. — Dans quelques usines, au lieu de colonnes dénitrantes, on employait de grandes cruches en grès, figure 107, de 200 à 250 litres, remplies de silex, posées par précaution sur une terrine en grès. Pour aider à la décomposition, on faisait arriver un peu d'eau avec l'acide sulfurique nitreux.

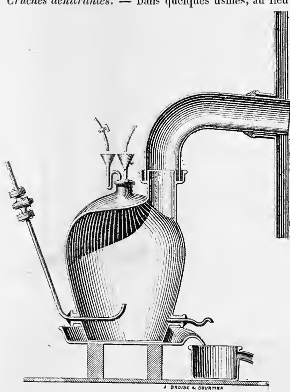


Fig. 107.

Tous ces appareils étaient disposés à une certaine hauteur au-dessus du plancher des chambres, de façon que l'acide dénitrifié pût y retourner.

Avec les colonnes dénitrantes chauffées par un jet de vapeur la réaction est toujours plus complète qu'avec les appareils où l'on emploie l'eau chaude. Les dénitrantes formées d'une colonne de lave d'un seul bloc sont supérieures aux autres installations, en ce qu'elles n'exposent pas à des fuites par les joints.

L'admission de vapeur doit être réglée, de telle sorte que l'acide sulfurique qui s'écoule des appareils dénitrants contienne un peu plus de 4 équivalents d'eau, ce qui correspond à la densité de 1,55 (51° B). Avec une densité un peu plus forte, il

contiendrait en dissolution des cristaux des chambres de plomb ; avec une densité plus faible, il resterait chargé d'acide nitrique.

Ainsi, avec ces appareils, l'acide sulfurique provenant du condenseur Gay-Lussac perd environ 10°B pour céder les produits nitreux qu'il a fixés ; on doit donc le renvoyer aux chambres, et concentrer à nouveau 60 à 66 pour 100 de la production journalière, pour l'envoyer aux colonnes de condensation. Il est rare que des chaudières placées sur les fours ou sur les canaux suffisent pour cette concentration. On est donc obligé de recourir à l'installation d'un atelier spécial pour fournir l'acide à 60 ou 62° nécessaire, et comme à ce degré l'acide attaque déjà fortement le plomb, on se trouve grevé de frais d'entretien et de manipulations considérables.

Tour de Glover. — C'est en partie aux raisons que nous venons d'indiquer qu'il faut attribuer le peu de faveur avec lequel les fabricants ont adopté le procédé de Gay-Lussac. Mais les inconvénients que nous venons de signaler ont disparu aujourd'hui.

Les fabricants anglais des bords de la Tyne et du Lancashire ont, à la suite des essais de M. Glover (1859), supprimé tous les ennuis provenant des anciennes méthodes de dénitrification, en confiant à un appareil bien supérieur aux précédents la régénération des produits nitreux sous la double action de la vapeur d'eau et de l'acide sulfureux. Dans cet appareil qui porte partout le nom de *tour de Glover*, la vapeur d'eau est fournie par l'acide sulfurique faible que le courant d'acide sulfureux très chaud est chargé de concentrer.

En principe, on fait couler dans cette tour, garnie de matériaux inattaquables, l'acide sulfurique nitreux provenant du condenseur Gay-Lussac et tout l'acide des chambres qui a besoin d'être concentré, et fait monter, en sens inverse de ce courant, les gaz chauds des fours. L'acide des chambres dilue suffisamment l'acide sulfurique nitreux pour que celui-ci soit complètement décomposé sous la triple action de l'acide sulfureux, de la vapeur d'eau et de la chaleur. Il se forme de l'acide sulfurique avec dégagement de bioxyde d'azote, d'après la réaction : $2SO^3, NO^3 + SO^2 + 2HO = 3SO^3, HO + NO^2$. Cette réaction se produit dans le haut de la tour, et pendant le reste du trajet l'acide se concentre jusqu'à 60 ou 62°B. La dénitrification de l'acide est tellement complète que l'on n'obtient aucune réaction en traitant l'acide qui coule au pied de la tour par le sulfate ferreux.

Ainsi la tour de Glover est chargée de remplir quatre fonctions : 1° elle dénitrifie l'acide du condenseur ; 2° elle refroidit les gaz des fours ; 3° elle concentre sans frais, au besoin, toute la production des chambres à 60 ou 62° ; 4° enfin elle envoie aux chambres la vapeur dégagée par la concentration, en déchargeant d'autant les générateurs de l'usine.

Il est clair que l'acide concentré obtenu est en trop grande quantité pour servir uniquement aux condenseurs Gay-Lussac ; aussi dans beaucoup d'usines emploie-t-on l'excès disponible à relever par son mélange le degré de l'acide des chambres pour la fabrication du sulfate de soude.

Pour obtenir tous ces résultats, la seule dépense consiste à élever l'acide au sommet des tours.

Lorsque cet appareil commença à être connu, on craignit d'abord qu'il ne résultât de son emploi une perte de produits nitreux si on y envoyait, avec l'acide sulfu-

reux, les produits de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique dans les fours, ou l'acide nitrique tout formé. Il résulte, en effet, d'expériences de M. Kuhlmann, que l'acide sulfureux réagissant à chaud sur le bioxyde d'azote, en présence de mousse de platine, le réduit totalement, et que cette réaction se produit même sous la simple action de la chaleur, quoique plus faiblement. Heureusement, les conclusions tirées de cette expérience étaient illogiques, parce que le mode d'opérer s'éloigne trop des conditions où fut fait l'essai de laboratoire. En réalité, dans la tour de Glover, l'acide sulfureux n'est pas pur, mais dilué par un énorme excès d'oxygène et d'azote : il n'y a pas non plus de corps poreux remplissant le rôle de la mousse de platine. Il est vrai que si l'oxygène vient momentanément à manquer, une partie du bioxyde d'azote pourra être réduit; mais, dans les conditions de bonne marche des fours, l'excès d'oxygène est toujours suffisant pour transformer constamment le bioxyde d'azote en acide nitreux ou hyponitrique.

Dans un travail reproduit par le *Dengler's Journal* (t. CCXXV, p. 474), M. Lunge a étudié les produits de la réaction qui se passe dans les tours de Glover, et trouvé que lorsque la proportion d'air est normale dans le mélange gazeux, on peut porter la température jusqu'à 200°, sans que les composés nitreux provenant de la réaction de l'acide sulfurique nitreux sur l'acide sulfureux cessent d'être totalement absorbés par l'acide sulfurique concentré : il n'y a donc pas formation de protoxyde d'azote. Au reste, si ce phénomène pouvait se produire, il aurait *a fortiori* lieu dans les manches des fours où la température est bien plus élevée, et l'on aurait renoncé depuis longtemps à y décomposer le nitrate de soude.

En réalité la pratique a donné tort à ces craintes exagérées, et on redoute si peu la perte de produits nitreux dans la tour de Glover que, dans certaines usines, on y envoie directement l'acide nitrique, tandis que dans d'autres, on y dirige les gaz sulfureux des fours, chargés des produits nitreux provenant de la décomposition du nitrate de soude par l'acide sulfurique.

Dans la plupart des usines, on ne fait le mélange de l'acide sulfurique nitreux avec l'acide faible des chambres qu'à l'intérieur de la tour, de façon à n'avoir pas à craindre des pertes de produits nitreux par suite de la dilution de l'acide. Cette précaution est certainement bonne, si l'on tire l'acide des chambres à un degré un peu faibli, sinon elle est inutile. En effet, supposons, pour nous placer d'abord dans un cas extrême, que l'on mélange toute la production de l'acide des chambres à 55° (D 1,615 = 70 % SO^3HO) à une quantité d'acide du condenseur à 62° (D = 1,753 = 80,4% SO^3HO) correspondant à la totalité de cette production, les proportions du mélange seront les suivantes :

142,86	parties d'acide	à 55° = 88,46 vol.	
124,58	—	65° = 70,95 —	
267,74	—	58°25 = 159,41	D = 1,476

L'acide résultant ne dégagera pas de produits nitreux à la température ordinaire. (Dans ce calcul, nous ne tenons compte ni de la contraction provenant du mélange ni de la dilatation provenant de la présence des gaz nitreux.)

Si l'on mélange toute la production d'acide des chambres à 53° (D = 1,580 = 65,9 % SO^3,HO) à une quantité d'acide du condenseur à 60° (D = 1,714

= 76,9 % SO^3,HO) correspondant aux deux tiers de cette production, les proportions seront les suivantes :

151,74 parties	d'acide à	55°	= 96,04 vol.	
86,69	—	60°	= 50,67 —	
238,43	—	55°,5	= 146,71	D = 1,625

La densité du mélange est encore trop élevée pour que l'acide sulfurique émette des vapeurs nitreuses. Mais si nous refaisons le même calcul, en admettant, cas improbable et accusant une mauvaise marche accidentelle, que la production des chambres soit à 50° (D = 1,530 = 61,4 %, S, H), nous trouverions comme proportions du mélange :

162,87 parties	d'acide à	50°	= 106,45 vol.	
86,69	—	60°	= 50,67 —	
249,56	—	53°,5	= 157,12	— D = 1,588

Dans ces conditions, l'acide dégage spontanément des vapeurs rutilantes.

Donc, en marche normale, il n'y a aucun inconvénient à mélanger les deux acides en dehors de la tour.

Si l'acide des chambres est essentiellement nitreux, il se dénitrifie en traversant la tour.

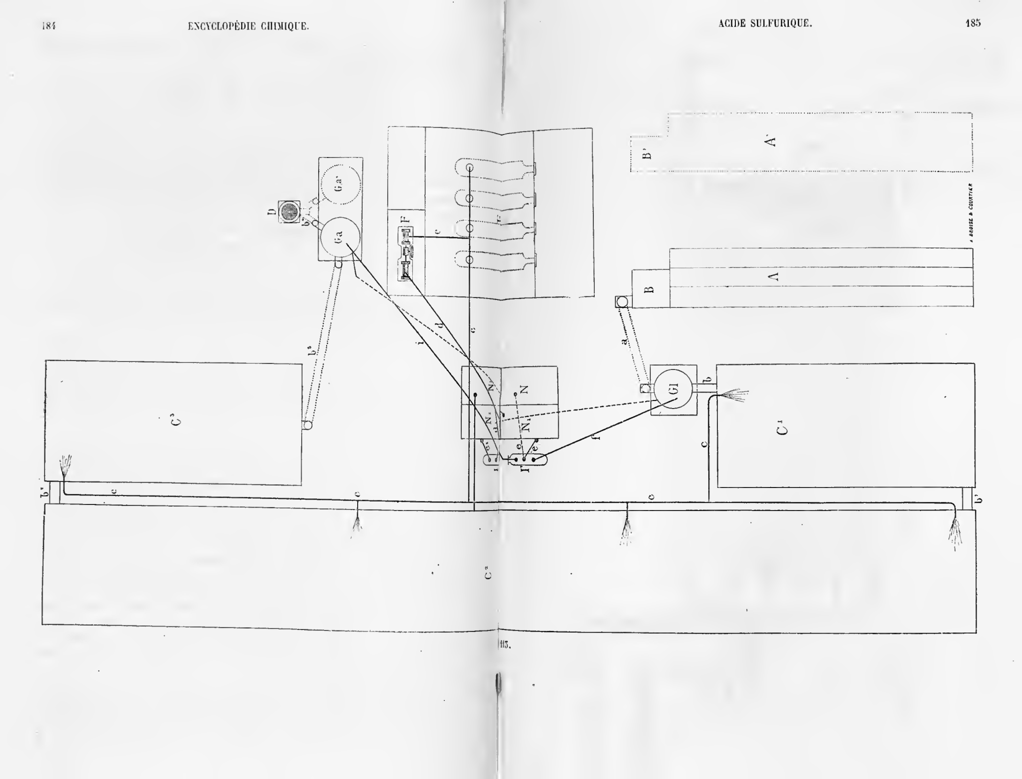
Les gaz, à la sortie de la tour, ont une température de 50 à 80° ; il est inutile de les refroidir davantage. L'acide coule à une température de 120 à 130°, qui peut s'élever à 140 ou 150° lorsque les fours s'échauffent ou que l'alimentation de la tour est insuffisante.

Disposition d'une tour de Glover. — Une tour disposée comme le condenseur de Gay-Lussac serait détruite très rapidement par suite de l'attaque du plomb par l'acide sous l'influence de la température très élevée qui règne dans le bas. Il faut la revêtir à l'intérieur d'une enveloppe inattaquable, qui protège le plomb. Le mieux est de former cette garniture de blocs de lave : mais on peut aussi employer d'autres matériaux, tels que des briques très siliceuses. On laisse un jeu de 6 à 8 millimètres entre le plomb et la garniture.

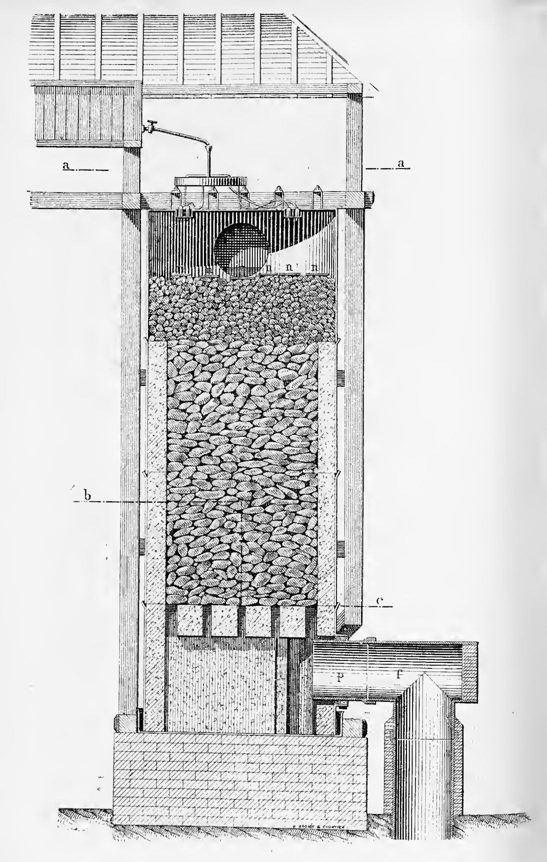
La tour peut être ronde ou carrée : nous donnons la préférence à la première forme, qui procure une économie de plomb et donne plus de rigidité au métal, bien que l'autre soit plus facile à construire et à garnir à l'intérieur.

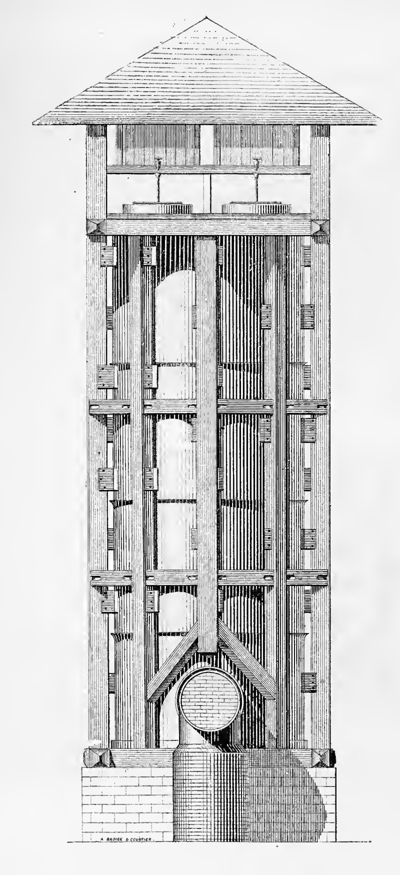
Les fig. 108 à 112 montrent la disposition d'une tour de Glover ronde, et garnie de laves desservant un appareil de 4,600 m. c. environ. La tour mesure 2m 50 de diamètre intérieur et 7m de haut. Elle repose sur un massif en bonne maçonnerie, enduit de ciment et protégé à la partie supérieure par une lame de plomb de 3 millimètres contre les fuites d'acide.

Sur ce massif est montée une charpente en chêne ou en sapin, composée de 8 poteaux carrés, assemblés à tenons en haut et en bas dans deux semelles octogonales. Les poteaux ont de 0m 25 à 0m 30 de côté. Ils sont reliés par deux lignes d'entretoises, munies de boulons de serrage. Les attaches sont fixées sur les poteaux.



113.


a
a
n
n
n
n'
n
b
c
p
f


A BROISE & COURTIER.

La cuvette forme bain hydraulique. C'est la partie qui use le plus, parce qu'à la surface de l'acide il n'y a pas d'enduit adhérent de sulfate de plomb pour protéger le métal ; on lui donne une très forte épaisseur : jusqu'à 18 millimètres. Pour pouvoir relever le bord de la cuvette, on est obligé de chauffer le plomb afin de l'adoucir. Autant que possible, on forme la cuvette d'une seule pièce : si les dimensions fournies par les usines ne le permettent pas, on ne peut songer à faire une soudure comme d'habitude, parce que, sous cette épaisseur, on n'arriverait pas à fondre le plomb avec le dard du chalumeau. On juxtapose les deux pièces à souder taillées en biseau, et dans la rainure on coule du plomb très surchauffé, qui fond le rebord des lames et se solidifie avec lui. On pratique en un point un bec pour l'écoulement de l'acide. Ce bec et la partie voisine sont rapidement attaqués par l'acide chaud qui enlève constamment le sulfate de plomb et laisse le métal à nu : comme les réparations sont très difficiles, on a soin de garnir ces points à l'intérieur d'une pièce de rechange plaquée contre le métal, qui est facile à remplacer lorsqu'elle est usée.

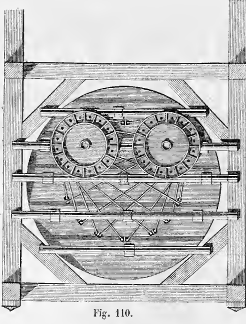


Fig. 110.

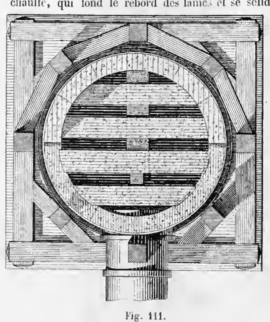


Fig. 111.

La colonne est formée de 4 anneaux de plomb que l'on soude en place : les deux premiers ont 11 millimètres d'épaisseur, le troisième 8 et le dernier 6. Les bords du dernier sont rabattus en dedans pour qu'on y soude le couvercle, soutenu par des attaches qui tiennent sur cinq petits fers à T, ou mieux sur cinq

rails qui portent sur les sablières. Jusqu'à ce que les anneaux de plomb soient en place, on ne monte que cinq poteaux de la tour, de façon à leur laisser le passage nécessaire. Pendant que les anneaux sont soulevés et conduits en place, on les laisse fixés sur le cylindre en bois qui a servi à rouler la lame de plomb dont ils sont formés. Ils entrent à emboîtement dans le bout embouti de l'anneau précédent, et ensuite on remplit la rainure de plomb fondu.



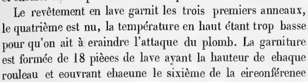


Fig. 112.

Le revêtement en lave garnit les trois premiers anneaux, le quatrième est nu, la température en haut étant trop basse pour qu'on ait à craindre l'attaque du plomb. La garniture est formée de 18 pièces de lave ayant la hauteur de chaque rouleau et couvrant chacune le sixième de la circonférence intérieure. Elles ont $0^m,25$ à $0^m,50$ d'épaisseur. Les joints entre ces pièces sont aussi faibles que possible; on les alterne d'un étage à l'autre. Quatre ou cinq dalles en lave, posées sur champ, forment une grille. Quelquefois, on les supporte par le milieu sur une murette formée d'une pièce de lave de mince épaisseur, amincie devant l'arrivée du gaz pour ne pas former un trop grand obstacle.

Quand on n'emploie pas de lave pour le revêtement, on lui substitue des briques très siliceuses, assemblées sans mortier [1]. En effet, la chaux se dissoudrait, le goudron ou l'asphalte fondraient, et l'argile se transformerait en sulfate d'alumine en se gonflant très fortement. Il faut donc, pour racheter l'absence du mortier, veiller à ce que les briques soient montées par couches parfaitement horizontales, et même les user au besoin l'une sur l'autre. La grille est formée par des voûtes à claire-voie, composées de pièces spéciales.

La garniture est souvent formée jusqu'à mi-hauteur de briques réfractaires de même nature que le revêtement [1]. Quand on dispose des rognons de silex suffisamment gros, on peut en former toute la garniture. Les rognons de silex de la craie procurent, sous ce rapport, une ressource précieuse. On les emploie après les avoir débarrassés des matières terreuses par un lavage à l'acide chlorhydrique. Il faut toutefois s'assurer qu'ils n'éclatent pas à la chaleur, parce qu'ils pourraient boucher le tirage. La dimension des morceaux va en diminuant, à mesure qu'on s'élève.

On remplit souvent le dernier quart supérieur avec des fragments de coke de four, de plus en plus petits.

En dessus de la garniture, on place de petites dalles réfractaires *n* aux points où tombe l'acide, pour le forcer à se diviser en rejaillissant.

Les gaz arrivent en bas de la tour. Le joint entre la tour et la conduite présente quelques difficultés. En effet, on ne peut réunir directement les tuyaux de fonte avec une tubulure de plomb, à cause de la haute température des tuyaux de fonte. Une bonne solution consiste à employer pour le raccord un tuyau en poterie réfractaire *p*, assez épais, dans lequel le coude en fonte *f* entre avec emboîtement. Le tuyau *p* pénètre jusque dans la tour, et est entouré d'une tubulure en plomb laissant un vide de 25 millimètres rempli d'asphalte. Le tout est consolidé par des brides.

1. Les briques réfractaires de Mold, comté de Flintz, pays de Galles, conviennent très bien pour cet usage. Des briques de cette fabrique, exposées pendant 18 mois à l'action de l'acide chaud, étaient encore étanches et parfaitement sonores.

Le tuyau d'arrivée des gaz, dans le cas actuel, a 0m 75 de diamètre. On doit toujours lui donner une plus grande section qu'aux tuyaux des colonnes Gay-Lussac, puisqu'il reçoit des gaz chauds et qu'il n'y a pas encore eu de condensation.

Le tuyau de sortie a de 60 à 65 centimètres. Il est incliné vers les chambres. Une languette *m* en plomb empêche l'acide de rejaillir dans l'intérieur.

Dans le modèle représenté ici, l'acide sulfurique nitreux et celui des chambres sont distribués par deux tourniquets différents, et ne se mélangent que dans la tour. Les fig. 108, 109, 110 montrent le détail de la distribution. Nous avons vu que cette disposition est presque toujours inutile.

L'acide sulfurique nitreux est élevé par un monte-jus spécial en plomb, consolidé par une garniture de plâtre, dans une garniture de tôle.

La tour de Glover doit être montée sur un soubassement, tel que sa hauteur corresponde à celle des chambres. Elle contribue à donner du tirage aux fours.

Cet appareil peut s'appliquer à toute espèce de fours, mais avec les fours à poussière, il est bon de la faire précéder d'une chambre de dépôt suffisante pour que l'acide n'y soit pas trop souillé.

On doit la placer assez près des fours pour que les gaz y entrent à une température d'environ 300°.

Le seul inconvénient notable de cet appareil consiste en ce que les poussières entraînées sont retenues par l'acide qui devient impropre à certains usages. Il contient du sulfate de fer qui empêche qu'on le concentre dans les vases de platine, parce qu'il dépose sur le métal et dans le tuyau de sortie des croûtes adhérentes, qui causent une grande fatigue, et que les cristaux très durs qui se séparent usent rapidement les parois. Par contre, on obtient, par le fait même, un acide plus pur dans les chambres.

Outre l'acide sulfurique nitreux, on peut faire passer dans la tour de Glover les acides chargés de produits nitreux qui proviennent de la fabrication des couleurs dérivées de la houille.

L'acide qui sort de la tour de Glover a une température de 120 à 150°. Dans une grande usine, on ne peut songer à l'emmagasiner dans des réservoirs pour le laisser refroidir avant de l'envoyer aux colonnes de Gay-Lussac. Un bon refrigérant consiste en une caisse en plomb, refroidie par un serpentin que traverse un courant d'eau.

DISPOSITION D'UNE FABRIQUE D'ACIDE SULFURIQUE.

Nous avons passé en revue les divers appareils qui constituent, à proprement parler, une fabrique d'acide sulfurique. Il nous reste à dire quelques mots sur leur groupement.

Il est clair qu'on doit se proposer d'abord de disposer l'usine de façon que les mouvements de matières y soient le plus économiques possible, tout en n'employant que les matériaux strictement nécessaires à la construction.

Si l'emplacement de l'usine présente une pente, on construira les fours au point le plus bas, et la tour de Gay-Lussac au point le plus élevé pour faciliter le tirage.

La pyrite en roche pourra, sans grand inconvénient, être emmagasinée en plein air ; mais la pyrite en poussière doit être à l'abri de la pluie, sinon elle s'oxyderait

facilement sous l'influence de l'eau et de l'oxygène atmosphérique. D'habitude, on en fait des dépôts sous les chambres. Le reste de l'emplacement disponible est consacré aux magasins et aux ateliers.

Les fours doivent être dans un hangar clos, pour que le vent ne dérange pas leur allure.

On leur consacre généralement un emplacement spécial, car il n'est pas bon de les loger sous les chambres, parce que la chaleur qu'ils dégagent et les vapeurs acides qui s'en échappent accidentellement nuisent à la conservation des bois. Outre l'espace nécessaire en plan pour la construction des fours, on laisse tout autour trois ou quatre mètres pour leur manœuvre. Au point de vue de la surveillance, il est bon de grouper tous les fours dans une même halle, à proximité du magasin à pyrite. Il faut aussi laisser à côté un vaste emplacement disponible pour loger la pyrite grillée.

Les générateurs ne doivent pas être logés sous les chambres, car la chaleur et la vapeur détériorent les bois, et l'on aurait à craindre que des gouttes d'acide vinssent à corroder les tôles.

La pompe à air comprimé, la machine à vapeur nécessaire pour alimenter d'eau les réfrigérants et pour actionner les broyeurs sont à proximité des chaudières. De telle sorte, le chauffeur peut surveiller tous ces appareils.

Les cages à nitrate suivent immédiatement les fours.

Quand on construit une tour de Glover, on l'établit sur un soubassement tel que le haut de celle-ci soit au même niveau que le ciel des chambres. Souvent pour ne pas encombrer l'usine, on fait communiquer les fours avec la tour de Glover par un carneau souterrain, relié aux fours et à la tour par des tuyaux en fonte. Ce carneau a des dimensions telles qu'il sert de chambre à poussières. Quelquefois on divise la batterie de fours en deux parties, dont l'une aboutit à la tour de Glover, et l'autre qui chauffe la cage à nitrate envoie ses gaz directement en tête de la première chambre; il en résulte une complication de tuyauterie qui, ainsi que nous l'avons vu, est parfaitement inutile.

Le tuyau qui conduit les gaz de la tour de Glover à la première chambre doit être horizontal, ou avoir sa pente vers la chambre.

Habituellement toutes les chambres ont leur cuvettes au même niveau. Autrefois on les disposait en gradins, la grande chambre étant la plus basse: on a renoncé à cette disposition qui quelquefois est plus gênante qu'utile.

On groupe d'habitude les tours de Gay-Lussac de plusieurs appareils sur un même massif de façon à faciliter la surveillance. Cela oblige ordinairement à réunir ces tours aux chambres de queue par un tuyau assez long; nous avons vu que cette disposition, quand le tirage est suffisant, est avantageuse, en ce qu'elle donne aux gaz le temps de se sécher et de se refroidir : dans ce cas le tuyau a sa pente dans le sens du mouvement des gaz.

Il est plus difficile de grouper ensemble les tours de Glover.

Lorsque la disposition le permet, on trouve commode de grouper l'une à côté de l'autre la tour de Glover et celle de Gay-Lussac. C'est ce que l'on fait généralement dans les petites usines, de façon à économiser la charpente pour les réservoirs. Mais lorsqu'on a plusieurs appareils, la disposition permettant de grouper plusieurs tours de Gay-Lussac est préférable.

La figure 113 (voy. p. 184, 185) représente à l'échelle de $\frac{1}{250}$ le plan d'ensemble d'un appareil formant un *élément* d'une usine. L'installation suppose un élément symétrique. Le groupement des chambres suppose une chambre en tête, une grande chambre et une chambre en queue. Nous avons vu qu'on peut adopter aussi bien d'autres dispositions. La grande chambre représente les 2/3 du cube total.

Les produits nitreux sont fournis par la décomposition du nitrate dans une cage spéciale, et passent par la tour de Glover.

Les trois chambres réunies cubent 4800 mètres cubes, ce qui correspond à la combustion de 8200 kilogrammes de pyrite à 48 0/0 de soufre dans 24 fours à roche. On dispose de $1^{mil}240$ par kilogramme de soufre. On peut facilement augmenter la production de 10 pour 100. En admettant un rendement de 265 kilogrammes d'acide monohydraté pour 100 kilogrammes de soufre, cet élément fournirait 10 000 kilogrammes d'acide par vingt-quatre heures.

Pour l'intelligence du dessin nous avons représenté les réservoirs à acide dans un local spécial : le mieux est de les placer sous une chambre pour économiser la place.

COMPOSITION DES GAZ PRODUITS DANS LES FOURS.

Fours à soufre. — Occupons-nous en première ligne des fours à soufre.

En se combinant au soufre deux volumes d'oxygène donnent deux volumes d'acide sulfureux; il faut encore un volume d'oxygène pour former l'acide sulfurique.

Donc théoriquement 3 volumes d'oxygène sont nécessaires pour former 2 volumes d'acide sulfureux et le transformer en acide sulfurique. Comme l'air contient, en chiffres ronds 21 pour 100 d'oxygène, 100 volumes d'air correspondent à la production dans les fours de 14 volumes d'acide sulfureux. La composition théorique des gaz à la sortie des fours serait donc la suivante :

SO^2	14
O	7
Az	79
	100.

Mais nous savons que pour ne pas perdre trop de produits nitreux, il faut régler le tirage de telle sorte qu'à la sortie des chambres il reste un excès d'oxygène, 5 pour 100 environ, qui doit naturellement être passé par les fours. Or, comme il n'y a plus que des traces d'acide sulfureux en queue, on peut admettre que les gaz y sont formés uniquement de 5 pour 100 d'oxygène et 95 pour 100 d'azote.

Les 14 volumes d'acide sulfureux, et les 7 volumes d'oxygène théoriquement nécessaires ayant été éliminés, il reste à la sortie les 79 volumes d'azote, plus la quantité d'air nécessaire pour introduire dans le mélange 5 pour 100 d'oxygène : désignant par x la quantité d'oxygène ainsi appelée en excès dans les fours, il reste par conséquent

$$79 + x\,\frac{100}{21}$$

dont x doit former 5 pour 100 : nous avons donc :

$$x = \frac{1}{20}\left(79 + x\,\frac{100}{21}\right) = \frac{79 \times 21}{320} = 5.18.$$

Ces 5,18 vol. sont accompagnés de $5{,}18 \times \frac{79}{21}$ d'azote $= 19{,}49$.

La composition du mélange devient donc :

SO^2				14
O	7	+ 5.18	=	12,18
Az	79	+ 19.49	=	98,49
				124,67

Soit pour 100 :

SO^2	11,23
O	9,77
Az	79,00
	100,000

Ainsi pour 1 volume d'acide sulfureux il faut $\frac{100}{11.23} = 8{,}906$ volumes d'air.

Comme 1 litre d'acide sulfureux pèse 2gr8731 à 0° et 760 millimètres de pression et est composé de poids égaux de soufre et d'oxygène, il en résulte que pour brûler

1gr43655 de soufre, il faut 8 litres 906 d'air ;

donc pour brûler 1 kilogramme de soufre il faut :

8mc906 d'air : 1,43655 = 6mc199 = 8,017 kilogrammes,

et le poids total des gaz produits est 9kil017.

Fours à pyrite. — Dans le cas où les gaz sont fournis par la combustion des pyrites, leur composition n'est plus la même; car outre la quantité d'oxygène nécessaire à la combustion des soufres il faut encore fournir celle qui correspond à l'oxydation du fer.

Or, la transformation de la pyrite en acide sulfureux et sesquioxyde de fer a lieu suivant la formule :

$$2\,FeS^2 + 11.0 = Fe^2O^3 + 4SO^2;$$

comme chaque équivalent d'acide sulfureux exige encore théoriquement 1 équivalent d'oxygène pour se transformer en acide sulfurique, il en résulte que pour griller 1 kilogramme de pyrite supposée pure ayant la composition :

Fe	28	=	46.667
S^2	32	=	53.333
	60		100.000,

il faut mettre en œuvre les quantités suivantes d'oxygène :

$$46\,667 \times \frac{3}{2} \times \frac{8}{28} = 0^{k}2001 \quad \text{pour oxyder le fer}$$

$$53\,333 \times 2 \times \frac{8}{16} = 0\ 5333 \quad \text{pour former l'acide sulfureux}$$

$$53\,333 \times 1 \times \frac{8}{16} = 0\ 2666 \quad \text{pour oxyder l'acide sulfureux.}$$

$$1\ 0000$$

Il faut donc théoriquement un poids d'oxygène égal à celui de la pyrite. Calculant d'après cela les quantités d'oxygène et d'azote nécessaires pour brûler 1 kilogramme de soufre de pyrite, nous trouvons en multipliant les chiffres ci-dessus par $\frac{60}{32} = 1.875$:

	Oxygène		Azote	Air
	grammes	litres	litres	litres
Pour oxyder le fer	375	262,3	987,7	1250,0
Pour former l'acide sulfureux	999 94	699,7	2631,1	3330,5
Pour oxyder l'acide sulfureux	499 97	349,7	1315,5	4765,2
	1874 91	1311,4	4934,3	6244,7

Mais, il faut qu'à la sortie des chambres le mélange gazeux contienne environ 6,4 pour 100 d'oxygène en excès : un calcul analogue à celui qui a été fait ci-dessus nous montrera qu'en appelant x la quantité d'oxygène introduite ainsi en excès dans les fours, on trouve :

$$x = \frac{6.4}{100} \times \left(4934.3 + x \times \frac{100}{21} \right) = \frac{6.4 \times 21 \times 49.343}{14,6} = 454^{l},5$$

ces $454^{l},5$ sont accompagnés de 1708,4 litres d'azote.

En total il entre dans les fours $8407^{l},2$ pour brûler 1 kilogramme de soufre de pyrite, tandis que pour 1 kilogramme de soufre, il n'en passe que 6199 : il faut donc un volume 1356 fois plus grand dans le premier cas que dans le second.

Mais tandis que les fours à soufre rendent volume pour volume de l'air introduit, les fours à pyrite fixent tout l'oxygène nécessaire au grillage du fer.

La composition définitive du mélange gazeux à la sortie des fours est donc :

		litres	
Acide sulfureux		699,4	8,59
Oxygène	349 7 + 454 1	803,8	9,87
Azote	4934 3 + 1708 4	6642,7	81,54
		8145,9	100,00.

Donc en définitive le rapport du volume gazeux sortant des fours à pyrite, au volume gazeux sortant des fours à soufre pour la combustion du même poids de soufre, est $\frac{8.1459}{6.199} = 1.314$.

Pour laisser aux gaz le même temps de contact dans les appareils, il faut donc que le cube des chambres soit 1.314 fois plus grand dans le premier cas que dans le second, ainsi que nous l'avons dit.

On peut, quand on est obligé de forcer la marche des chambres, laisser un excès moindre d'oxygène, à condition de surveiller très soigneusement la marche de l'usine et descendre jusqu'à 5,5 0/0 : il n'y a pas d'avantage à en introduire trop, car un trop grand excès agit évidemment comme un gaz inerte, retarde les réactions, dilue les vapeurs nitreuses, et doit augmenter leur perte, tout en diminuant les rendements.

A la sortie des fours à pyrite, le mélange gazeux, abstraction faite des vapeurs nitreuses qui l'accompagnent, est formé d'acide sulfureux, d'oxygène et d'azote. L'acide sulfureux occupant le volume de l'oxygène qui lui a donné naissance, il en résulte que la somme des volumes des deux premiers gaz augmentée du volume employé à oxyder la quantité de fer équivalent au soufre de l'acide sulfureux devrait former les 0,21 du volume total. Ainsi en désignant par a, b, c les trois volumes on devrait trouver :

$$a+\frac{3}{8}a+b=\frac{21}{79}c.$$

On ne trouve jamais cette relation; mais le premier membre est toujours inférieur au second. Cette différence provient de ce qu'il se forme dans les fours une certaine proportion d'acide sulfurique, ce qui fait disparaître du mélange gazeux une partie de l'acide sulfureux, et la quantité d'oxygène nécessaire pour transformer cet acide sulfureux en acide sulfurique. Il en résulte un appauvrissement apparent des gaz, puisque, d'une part, le mélange a perdu de l'acide sulfureux et de l'oxygène et que, d'autre part, on y retrouve la quantité d'azote qui accompagnait tout l'oxygène ainsi dissimulé.

Ce phénomène paraît devoir être attribué à l'action de sesquioxyde de fer qui transporte l'oxygène sur l'acide sulfureux (Scheurer-Kestner, 1875). En effet, si on grille de la pyrite dans un tube contenant de l'oxyde de fer chauffé au rouge on trouve une forte proportion d'anhydride sulfurique dans le mélange gazeux. D'autre part on admet que la pyrite avant d'être au rouge s'oxyde partiellement et donne des sulfates qui se décomposent plus tard en acide sulfurique anhydre et oxyde de fer. C'est probablement cette cause qui détermine la production des nuages blancs qui dégage la pyrite au moment où on l'allume.

On n'a pas encore publié de renseignements précis sur la modification introduite par ce phénomène secondaire dans la composition du mélange gazeux.

Il est clair qu'un trop fort tirage appauvrira les gaz en introduisant un excès d'air inerte : un tirage trop faible produira accidentellement l'effet inverse.

Comme la marche de chaque four est périodique, les gaz dégagés n'ont pas une composition constante : ainsi M. Scheurer-Kestner indique pour une même journée les taux de 6,5 — 6 — 8 — 9 — 8,7 p. 100. On obtiendra toutefois une assez grande régularité en combinant les fours en batteries et alternant régulièrement les charges.

Les chiffres donnés ci-dessus à propos de la composition des gaz fournis par les fours à pyrite supposent implicitement l'emploi de pyrite de bonne qualité ; avec de

la pyrite pauvre, il faut presque toujours donner un excès d'oxygène pour obtenir la combustion ; avec des pyrites contenant du zinc, du plomb, du carbonate de chaux, etc., il se fixe nécessairement du soufre et de l'oxygène dans les résidus, et le mélange gazeux s'appauvrit beaucoup, et peut arriver à ne contenir que 5 à 5,5 pour 100 d'acide sulfureux.

La production des vapeurs nitreuses dans les fours n'introduit qu'une modification insignifiante dans les résultats indiqués ci-dessus. En effet, supposons que l'on décompose 4 parties de nitrate de soude pour 100 parties de soufre brûlé, on mélangera dans le courant gazeux 2,96 parties d'acide nitrique. Comme la densité des vapeurs de l'acide nitrique diffère très peu de celle de l'acide sulfureux, il en résulte qu'il entrera 2,96 volumes d'acide nitrique pour 200 d'acide sulfureux, soit 1,48 pour 100 du volume de l'acide sulfureux. Si le taux vrai d'acide sulfureux dans les gaz est 8,59 pour 100, la perturbation produite est 0,13 pour 100, ce qui est presque insignifiant.

Pour surveiller la marche de la fabrication on a besoin de connaître la composition des gaz ; nous donnerons donc quelques renseignements à ce sujet.

Dosage de l'acide sulfureux. — La méthode la plus rapide pour doser l'acide sulfureux consiste à faire réagir un volume mesuré du mélange gazeux sur une quantité connue d'iode en présence d'amidon. L'iode se trouve transformé en acide iodhydrique d'après la relation :

$$SO^2 + I + 2\,HO = SO^3, HO + HI.$$

L'acide iodhydrique n'a pas d'action sur l'amidon ; si donc l'on fait passer une quantité de gaz suffisante pour décolorer l'iodure d'amidon, on déduit par un calcul simple du poids d'iode employé la quantité d'acide sulfureux qui existait dans le mélange.

On emploie 10^{cc} de solution décime d'iode contenant $12^{gr},7$ d'iode par litre, 10 centimètres cubes correspondent donc à 32 milligrammes d'acide sulfureux, soit $11^{cc},1$. Il est généralement inutile dans ces dosages industriels de tenir compte de la température et de la pression ; alors le taux pour cent x d'acide sulfureux correspondant à un volume a de gaz recueilli après l'action de l'iode est fourni par la relation simple :

$$x + 11,1 \times \frac{100}{m + 11,1}.$$

La courbe annexée à la figure 114 fournit sans calcul les résultats de l'analyse.

Si l'on veut déterminer exactement le taux pour 100, en tenant compte de la température et de la pression, on emploie la formule :

$$x = \frac{100 \times 11,1 \quad \dfrac{760}{h - \dfrac{h}{13,6}} (1 + 0,000366\,t)}{a + 11,1 \quad \dfrac{760}{h - \dfrac{h}{13,6}} (1 + 0,000366\,t)}$$

dans laquelle a représente le nombre de centimètres cubes de gaz recueillis après

l'action de l'iode, t la température actuelle, h la hauteur de solution d'iode à vaincre pour que le gaz barbote. On trouve dans les tables de Bunsen les coefficients $\frac{h}{13,6}$ et $1+0,000366\,t$.

L'appareil représenté fig. 114 convient pour ce dosage. Le tube incliné A en verre de cinquante centimètres de long contient de l'eau chargée d'une trace d'iode et d'empois d'amidon, il communique d'une part avec la source de gaz par le caoutchouc a et le tube de verre c qui plonge jusque dans la partie droite, et d'autre part avec un aspirateur B plein d'eau dont on règle l'écoulement par la pince de Mohr b. On commence par faire passer du gaz dans l'appareil jusqu'à ce que l'iodure d'amidon soit décoloré. Le tube étant alors plein d'un gaz identique à celui qu'il contiendra à la fin de l'expérience, on enlève rapidement le caoutchouc d, et on fait couler avec une pipette dans le tube 10^{cc} de la solution d'iode. On referme et on agite le tube jusqu'à ce que tout son contenu soit bleu. On commence à faire couler doucement l'eau de l'aspirateur et, dès que la première bulle de gaz tend à s'échapper du tube c, on recueille le liquide qui s'écoule dans l'éprouvette graduée C. On arrête l'aspiration aussitôt que la coloration bleue disparaît, et on mesure l'eau recueillie dans l'éprouvette. Le nombre m de centimètres cubes sur l'éprouvette fournit l'élément du calcul.

Avec un tube muni d'une boule un peu grosse, on peut faire plusieurs expériences sans avoir rien à démonter. Mais si on laissait le liquide trop se charger d'acide iodhydrique, les résultats seraient entachés d'erreur, parce que l'acide iodhydrique se décompose spontanément et met en liberté de l'iode qui colore en bleu l'amidon.

La présence de vapeurs nitreuses fausse les résultats, mais faiblement ; car elles réagissent à la fois sur l'acide sulfureux et sur l'acide iodhydrique, d'après les relations suivantes :

$$AzO^4 + 2SO^2 + 2HO = 2SO.^3HO + AzO^2$$
$$AzO^5 + SO^2 + HO = SO.^3HO + AzO^2$$
$$AzO^4 + 2HI = 2HO + 2I + AzO^2$$
$$AzO^5 + HI = HO + I + AzO^2$$

L'action sur l'acide sulfureux est très faible dans des solutions aussi étendues, mais l'action sur l'iode peut causer des erreurs sensibles quand on opère sur des gaz pris en queue des appareils et par suite pauvres en acide sulfureux. Dans ce cas il faut doser l'acide sulfurique formé dans la solution d'iode par le passage d'un certain volume de gaz.

10^{mg} de sulfate de baryte sont fournis par $3^{mg},43\,SO^3 = 2^{mg},744\,SO^2 = 0^{cc},955.SO^2$.

Donc 1^{cc} d'acide sulfureux correspond à $10^{mg}471$ BaO. SO^3. Si nous appelons a le nombre des centimètres cubes écoulés de l'aspirateur et m le nombre de milligrammes de sulfate de baryte recueillis, le taux pour 100 x d'acide sulfureux est :

$$x = m\,\frac{100}{m + a \times 10.471}$$

Dosage de l'oxygène. — La méthode la plus rapide pour doser l'oxygène consiste à faire absorber ce gaz par une solution de chlorure cuivreux ammoniacal, après avoir éliminé l'acide sulfureux et les vapeurs nitreuses par l'action d'un alcali.

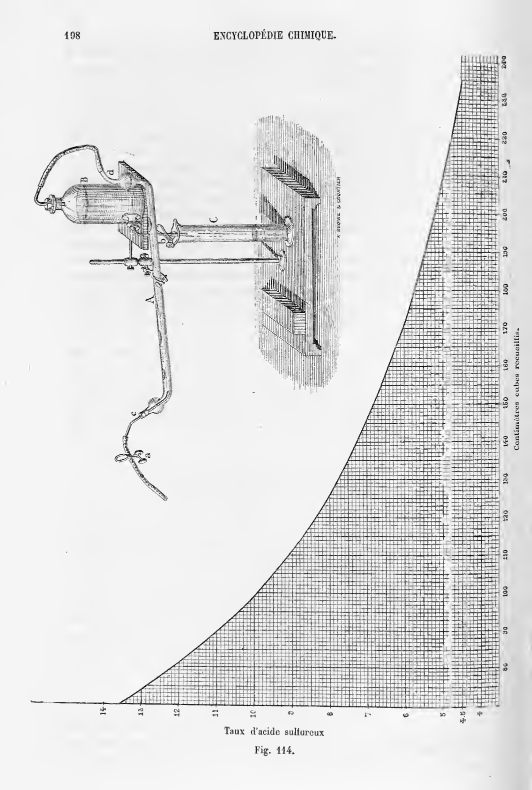

A
B
C
a
b
c
d
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4.5
4
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
Centimètres cubes recueillis.
Taux d'acide sulfureux

Fig. 114.

La figure 115 représente un petit appareil imaginé par M. Schlœsing et vulgarisé par M. Orsat qui convient parfaitement à cet usage.

La cloche laboratoire C remplie de petits tubes de verre et l'éprouvette C' dans laquelle elle plonge contiennent une solution de potasse caustique à 40° B., la cloche D qui plonge dans l'éprouvette D' contient un rouleau de toile de cuivre rouge qui en se dissolvant dans le mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et d'ammoniaque qui le baigne (2 vol. chlorhydrate saturé à froid et 1 vol. ammoniaque de commerce) forme le chlorure cuivreux. La cloche mesureur E, divisée en 100 parties d'égale capacité, est contenue dans un manchon A plein d'eau. Elle se termine en haut par un tube capillaire *t* muni de 4 robinets en verre bien rodés, *a* communiquant avec la source de gaz, *b* avec l'atmosphère, *c* avec la cloche D, *d* avec la cloche C. En bas le mesureur est rejoint par un tuyau de caoutchouc assez long avec la tubulure inférieure du flacon B contenant de l'eau acidulée avec de l'acide sulfurique.

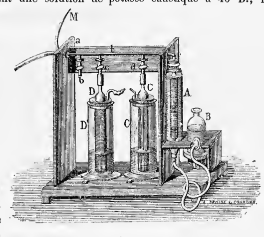


Fig. 115.

Les cloches D et C sont remplies du réactif jusqu'à un trait de repère tracé sur la partie capillaire qui les termine.

Pour faire une analyse, on commence par remplir des gaz à essayer, la conduite, en la mettant en communication avec un aspirateur M (poire en caoutchouc, trompes, souffleur à jet d'air ou de vapeur), puis le robinet *a* étant fermé, on ouvre le robinet *b* et on soulève le flacon B pour chasser l'air du mesureur : on ferme *b*, on ouvre *a* et on abaisse B, le mesureur se remplit de gaz ; on répète deux fois cette opération, afin d'être sûr que l'appareil est bien purgé. Le flacon B étant reposé sur son support, la cloche mesureur est remplie jusqu'au trait 100. On ferme alors *a*, on ouvre le robinet *d* et par la manœuvre du flacon B on fait passer le gaz dans la cloche C où l'acide sulfureux et les vapeurs nitreuses sont absorbés. La potasse qui enduit les parois de la cloche et les tubes de verre qui la garnissent absorbe en quelques secondes les vapeurs acides. En faisant repasser les gaz dans le mesureur puis dans la cloche C, on est sûr que l'absorption est complète ; alors on fait retourner les gaz dans le mesureur en abaissant convenablement le flacon B, on ferme le robinet *d* lorsque la potasse affleure le trait de repère. On soulève le flacon B de façon que l'eau y occupe le même niveau que dans le mesureur : le volume disparu représente l'acide sulfureux et les traces de vapeurs nitreuses. On opère de même pour absorber l'oxygène par le chlorure cuivreux.

L'opération exige à peu près 2 minutes. Pendant ce temps la pression barométrique et la température du manchon ne changent pas. Les lectures donnent donc exactement les colonnes des résidus.

Quand on analyse les gaz en queue des appareils, il est inutile d absorber les composés acides parce que leur volume est négligeable.

CONDUITE DE LA FABRICATION.

Mise en marche de l'usine. — Lorsqu'on veut mettre en marche un système de chambres de construction nouvelle, il faut commencer par verser un liquide dans le fond des chambres à un niveau tel que le bord des parois y soit immergé; toutefois il y a intérêt à atteindre dès le début à peu près le niveau normal. Il est bon d'employer pour cela de l'acide sulfurique. Quelquefois on se borne à verser de l'eau dans les cuvettes, mais ce procédé est très mauvais, parce que l'acide nitrique ou les vapeurs nitreuses se condensent dans l'eau et corrodent le plomb.

Le mieux est de partir avec de l'acide marquant à peu près 45° B, et d'en employer assez pour remplir les cuvettes jusqu'à 10 ou 12 centimètres du fond.

Lorsque les chambres sont prêtes, on s'occupe de mettre en route les fours.

Lorsqu'on opère avec le soufre, on commence par chauffer le four en allumant du feu sous la sole. Les produits de la combustion sont dirigés en dehors par une cheminée provisoire. Lorsque le four est assez chaud on charge le soufre, et on l'allume avec une barre de fer rougie. La combustion se propage, au bout d'un quart d'heure toute la sole est en feu, et on commence à charger régulièrement.

Les fours à pyrite sont échauffés au bois ou à la houille jusqu'à ce que les parois et la voûte soient portées au rouge vif. Il faut pour cela plusieurs jours. A ce point, dans la plupart des fours on charge d'abord des résidus pour couvrir la grille, puis de la pyrite que l'on allume soit avec du combustible, soit avec des pyrites enflammées empruntées aux fours voisins s'il y en a déjà en feu. Tant que le four contient un mélange de combustible et de pyrites, on évacue les produits au dehors. Dans les fours à poussière, on peut souvent charger directement les pyrites sur les tablettes chauffées au rouge.

Une fois que les fours sont en train, on établit la communication avec les chambres, et on règle le tirage de façon à atteindre la consommation régulière.

Il est clair que l'on doit commencer de suite à introduire l'acide nitrique, ou à produire les vapeurs nitreuses; au début on force la consommation de ces produits, puisqu'il s'agit de constituer dans l'appareil un stock considérable de vapeurs nitreuses. On peut partir avec 12 ou 14 parties de nitrate de soude pour 100 de soufre, jusqu'à ce que la lanterne de queue jaunisse sensiblement, ensuite on diminue peu à peu la consommation. Avec l'acide nitrique, on arrive assez vite à constituer le stock nécessaire; il faut toutefois opérer avec précaution, pour ne pas laisser arriver d'acide non décomposé dans la cuvette.

Il faut dès lors suivre la marche de l'appareil avec grand soin. Aussitôt qu'il commence à se condenser de l'acide sur les parois, ce qui arrive vers le second jour, on donne peu à peu la vapeur d'eau. Il ne faut pas l'injecter dès le début, parce qu'on diluerait trop l'acide de la cuvette. Dès lors toutes les conditions de marche sont réunies, et vers le quatrième jour l'usine doit être en service courant.

Lorsqu'on a atteint ainsi la période normale de fabrication, une surveillance de tous les instants devient superflue. Le fabricant doit dès lors se rendre compte trois

ou quatre fois par jour de la marche de ses appareils, de façon à atteindre le plus fort rendement avec la plus faible dépense de nitrates et à obtenir l'acide le plus concentré possible sans attaquer le plomb des chambres.

Son attention doit principalement se porter sur la marche des fours, le degré de tirage, les températures des chambres, le degré et la nature de l'acide condensé, la composition des gaz en queue, de façon qu'il puisse régler, d'après ces observations, l'introduction de l'air, de la vapeur d'eau et des vapeurs nitreuses.

Marche des fours. — Nous avons donné à propos des fours à pyrite les indications nécessaires pour obtenir un bon grillage.

Pour régler l'arrivée de l'air, on sait qu'on doit trouver par l'analyse des gaz 11 pour 100 d'acide sulfureux dans le cas des fours à soufre, 8,5 pour 100 dans le cas des fours à pyrite, en tête des chambres, tandis qu'en queue il doit y avoir de 5 à 6 pour 100 d'oxygène. Les observations suivantes caractérisent une bonne allure, à défaut de l'analyse :

Les fours ne doivent pas refouler, et la flamme doit s'élever verticalement sans s'incliner d'une façon sensible vers la base de sortie. Si l'appareil est formé, comme c'est le cas général, de trois chambres communiquant par des tuyaux de 50 à 60 centimètres de diamètre, on devra observer dans la première chambre un léger refoulement de 1,5 à 2 millimètres, la deuxième chambre devra être très sensiblement en équilibre avec la pression extérieure, et la troisième présenter une aspiration extrêmement faible. En un mot on doit donner un tirage juste suffisant pour produire le mouvement des gaz. Bien que nous ayons déjà insisté sur la nécessité de bien régler le tirage, cette question est si importante que nous croyons devoir encore y revenir. Un tirage exagéré détermine dans les fours à soufre la sublimation du soufre, dans les fours à pyrite une combustion trop vive en certains points, d'où formation de loupes, à moins que l'afflux d'air ne soit tellement exagéré qu'il refroidisse le four; en tout cas il en résulte de fausses rentrées d'air, un appauvrissement des gaz et des pertes de produits nitreux à la sortie.

Un tirage trop faible fait refouler les fours, élève leur température et peut déterminer la formation de loupes, le grillage devient incomplet, d'abord le gaz peut s'enrichir en acide sulfureux, mais bientôt il s'appauvrit puisque tout le soufre n'est pas brûlé, enfin on perd du bioxyde d'azote à la sortie.

Nous avons vu comment la composition des gaz et les indications des manomètres permettent de régler les registres à l'entrée et à la sortie. On admet généralement que l'orifice de sortie doit être les 2/3 de l'orifice d'entrée.

Avec les minerais pauvres ou difficiles à brûler, ainsi qu'avec les fours qui permettent des rentrées d'air, les gaz sont toujours pauvres et il en résulte une diminution très sensible dans le rendement.

Température. — La température des chambres tend à s'élever pour plusieurs raisons : 1° par suite de l'introduction des gaz chauds, et de la vapeur; 2° par suite des réactions chimiques qui se passent à leur intérieur; 3° enfin par la condensation d'une partie des éléments gazeux. En revanche le contact sans cesse renouvelé de l'air sur l'énorme surface métallique qui les forme tend constamment à les refroidir. Mais la première influence tend toujours à l'emporter

sur la seconde, et la température des chambres est toujours supérieure à celle de l'atmosphère.

La première des causes d'échauffement est la plus considérable, aussi la température est toujours plus élevée en tête des appareils, et va en diminuant à mesure qu'on s'éloigne de l'arrivée des gaz, d'autant plus vite naturellement que la température extérieure est plus basse.

Les gaz, qui pénètrent dans une chambre, étant plus chauds que ceux qu'elle renferme déjà, s'élèvent presque de suite dans la partie supérieure, où la température se trouve par conséquent plus élevée qu'en bas. Les indications des thermomètres sont donc très différentes suivant la hauteur à laquelle ils sont placés. Mais la différence va naturellement en s'atténuant à mesure que les gaz se refroidissent. Ainsi si l'on imagine deux coupes transversales faites dans la grande chambre, l'une près de l'entrée des gaz, l'autre à la sortie, on pourra trouver comme différence de température entre le haut et le bas environ 10° dans la première et 5 ou 6 dans la seconde. Si l'on fait une section longitudinale, on pourra trouver, ainsi que le montre une expérience de M. Schwarzemberg déjà citée, une différence de 2 ou 3 degrés en haut d'une extrémité à l'autre, tandis que la température est uniforme en bas sur une même horizontale, à quelque distance de l'orifice d'entrée.

Il n'y a pas unanimité entre les fabricants au sujet de la température la plus favorable à la bonne marche des chambres. Toutefois on estime presque toujours qu'elle doit rester entre les limites de 40° à 60°. En dessous de 40°, surtout dans les chambres qui reçoivent de la vapeur d'eau, on pourrait avoir à craindre une condensation de vapeur qui diluerait inutilement l'acide, et pourrait entraîner dans la cuvette de l'acide nitrique.

L'été, on observe souvent des températures supérieures à 60° et atteignant même 85° au plafond des chambres; dans ce cas, le rendement diminue sensiblement; et si on donne un excès de vapeur d'eau on peut perdre des quantités notables de produits nitreux par suite de leur réduction en protoxyde d'azote, et même en azote. D'après Kuhlmann ce phénomène pourrait se présenter sous l'influence seule de l'élévation de température; mais c'est peu probable, puisque le rendement des usines où l'on emploie la tour de Glover vient contredire cette assertion.

Dans quelques fabriques où les réfrigérants sont insuffisants, ou bien dont les tours de Glover ne peuvent recevoir la quantité d'acide convenable, la température s'élève en tête, pendant l'été, à un degré encore plus élevé : ces conditions sont déplorables, car, outre que le rendement diminue très sensiblement, le métal des chambres est promptement attaqué, et comme il joue beaucoup sous l'influence des variations de température exagérées, les feuilles se plissent, se déchirent et rompent leurs attaches. Il est donc très prudent d'augmenter la surface des réfrigérants, ou quelquefois simplement de les arroser plus abondamment : si l'on n'a pas disposé de réfrigérants et qu'on n'emploie dans ce but que la tour de Glover, on peut pendant l'été renverser la marche des gaz, de façon que la dernière chambre devienne la première, et vice versa : de la sorte les gaz se refroidissent dans leur trajet entre la tour de Glover et la chambre de queue devenue première chambre. C'est peut-être dans ces conditions qu'il y aurait intérêt à essayer l'emploi d'un pulvérisateur de Sprengel devant l'arrivée des gaz chauds.

En moyenne on trouve en tête des chambres 50 à 65°, au milieu 40 à 55°, et en

queue 30 ou 40°, et même moins quand on n'envoie pas de vapeur dans la dernière chambre.

Introduction de la vapeur d'eau et degré de l'acide. — On règle l'introduction de la vapeur d'eau d'après le degré de l'acide formé. Rappelons qu'entre la densité des gouttes recueillies sur les parois et celle des gouttes recueillies sur des terrines à l'intérieur de la chambre, il y a généralement une différence de 3 à 4 degrés, par suite de la condensation de la vapeur d'eau sur les parois. L'acide de la cuvette étant un mélange des deux présente une densité intermédiaire. La température extérieure a une influence considérable sur le degré des gouttes recueillies sur les parois: c'est donc du degré des gouttes provenant des terrines qu'il s'agira dans tout ce qui suit.

La marche de l'usine varie suivant qu'elle est pourvue ou non de condenseurs Gay-Lussac, car dans le second cas il faut s'attacher à ce qu'il sorte le moins possible de vapeurs nitreuses de la dernière chambre, et pour cela les retenir dans l'acide sulfurique: or, pour arriver à ce résultat, on est obligé de faire intervenir un certain excès de vapeur d'eau, l'acide se trouve donc dilué. Il ne faut toutefois pas aller trop loin dans cette voie, car, outre qu'on serait grevé de frais de concentration exagérés, on arriverait à dissoudre dans l'acide de la cuvette de l'acide nitrique qui attaque le plomb avec une rapidité extrême. Anciennement on croyait devoir marcher à 50° B; dans ces conditions on ne pouvait faire durer la chambre que 4 ou 5 ans, ce qui obligeait à employer un tambour en queue de réparation relativement facile; maintenant on marche d'habitude entre 38 et 40°, ce qui prolonge la durée du plomb : d'après MM. Lunge et Naville on peut aller jusqu'à 45° B, en ne dépensant que 2,7 à 2,9 de nitrate pour 100 d'acide à 66° produit. Dans ces conditions chaque chambre a forcément son jet de vapeur. L'acide recueilli en queue étant très nitreux est renvoyé en tête pour qu'il se dénitrifie en présence des gaz sulfureux. On arrive à tirer de l'acide à 52° en moyenne, en marchant en tête de façon à obtenir des gouttes marquant 56 à 57° B.

Si l'on est pourvu d'un condenseur de Gay-Lussac, il est inutile de diluer tellement l'acide en queue. La troisième chambre sert principalement à refroidir et à sécher les gaz avant de les envoyer au condenseur, on n'y envoie donc généralement pas de vapeur. Toutefois, comme la production d'acide y est faible, les gouttes marquent ordinairement 50°; il ne faut pas descendre plus bas pour ne pas trop étendre l'acide, et ne pas compromettre le plomb : l'acide est renvoyé en tête.

On puise généralement l'acide dans la première chambre, d'habitude on s'arrange pour qu'il marque 54 à 55° [1]. Pour y arriver on règle l'introduction de vapeur de façon que les gouttes marquent 57° en moyenne en tête, et 54° au milieu.

On peut atteindre cette marche en introduisant toute la vapeur par un jet unique à la sortie de la tour de Glover. Malgré cette abondance d'eau en tête, l'acide y est toujours le plus fort, parce que c'est là que sa production est la plus abondante.

Toute la vapeur d'eau que l'on injecte dans la chambre ne reste pas dissoute dans

1. Dans beaucoup d'usines françaises on tire l'acide à 53°, les indications ci-dessus se trouvent alors un peu élevées.

le mélange gazeux, lorsque la température des chambres n'est pas trop élevée. En effet nous avons vu que lorsqu'on emploie de la pyrite, 1 kilogramme de soufre brûlé correspond à l'introduction dans les chambres de 8146 litres de gaz à 0° et 760 millimètres de pression. La température moyenne des chambres étant de 60°, à l'entrée, sous le ciel, la force élastique de la vapeur d'eau correspondant à cette température est 149^{mm}; le volume occupé dans ces conditions par le gaz est :

$$8146 \times \frac{(273+60)\,760}{273\,(760-149)} = 12\,360 \text{ litres.}$$

Le poids du litre de la vapeur d'eau étant 0^{gr},804343 à 0° et 760^{mm}, il en résulte qu'il peut exister dans ce volume de gaz

$$12300 \times 0{,}804343 \times \frac{149}{760} \times \frac{273}{273+60} = 1597 \text{ gr.}$$

Or, pour transformer 1 kilogramme de soufre en acide sulfurique à 55° B (70 % $SO^3.HO$), il faut introduire dans la chambre 1^k,875 de vapeur, c'est-à-dire environ un cinquième en plus que la quantité comportée par la capacité de saturation des gaz. Un calcul semblable montre que si en tête la température est 50° seulement, auquel cas la force élastique de la vapeur d'eau est 92^{mm}, les gaz occupent un volume de 10 965 litres, et ne peuvent tenir en dissolution que 902^{gr},3 de vapeur. On peut cependant fournir toute la vapeur d'eau nécessaire par un jet unique en tête, l'eau condensée reste à l'état de brouillard en suspension dans le mélange gazeux.

Lorsque la vapeur d'eau vient à manquer, l'acide sulfurique et l'acide nitreux se combinent pour former *les cristaux des chambres de plomb :* il est rare que ces cristaux se déposent sur les parois, toujours plus humides que l'atmosphère de la chambre, mais on peut les trouver dans les tuyaux de communication. Ces cristaux se dissolvent sans se décomposer dans l'acide sulfurique de la cuvette dont le degré atteint rapidement plus de 55°, et acquiert bientôt la propriété de faire effervescence avec l'eau en dégageant des vapeurs rutilantes. L'acide sulfurique continuant à se concentrer garde l'acide *nitroso-sulfurique* qu'il a dissous sans que l'acide sulfureux seul puisse le décomposer. On arrive donc à appauvrir rapidement l'atmosphère de la chambre d'un des réactifs les plus utiles. Pour le restituer il faudrait introduire un excès d'eau plus considérable que ne le permet la nécessité de conserver intact le plomb. On est donc réduit à tirer de l'acide chargé de produits nitreux, inconvénient très considérable, à moins qu'on ne fasse passer toute la production de l'usine dans la tour de Glover, où les produits nitreux sont remis en liberté.

Néanmoins, on doit être économe de vapeur d'eau dans la dernière chambre, afin que les gaz puissent s'y sécher et s'y refroidir s'ils doivent se rendre ensuite au condenseur Gay-Lussac. Il ne faut pas cependant diminuer à l'excès l'humidité en queue, car alors les réactions entre l'acide sulfureux et l'oxygène ne pourraient se faire, et l'on perdrait de l'acide sulfureux : dans ce cas la lanterne serait grise.

Un excès de vapeur d'eau présente des inconvénients tout aussi graves. L'acide se trouve dilué, et de plus l'eau réagissant sur les produits nitreux les entraîne dans la cuvette sous la forme d'acide nitrique.

Si l'excès d'eau n'est pas trop grand, le mal n'est pas encore très sérieux, parce que tant que l'acide de la cuvette ne pèse pas moins de 45°, il laisse l'acide nitrique se décomposer rapidement sous l'influence de l'acide sulfureux; mais quand le degré baisse encore, l'acide nitrique reste dissous, et la production d'acide sulfurique diminuant, la dilution va par le fait même de plus en plus vite; l'acide nitrique augmente de plus en plus dans la cuvette et attaque rapidement le plomb. Pour remédier à ce défaut de marche, il faut se hâter de restreindre les robinets à vapeur et d'augmenter la charge de nitrate pour que la formation de l'acide sulfurique s'accélère et que le degré remonte.

L'excès de vapeur d'eau détermine une perte de produits nitreux qui sont réduits à l'état de protoxyde d'azote et d'azote, corps incapables de se réoxyder.

$$2SO^2 + AzO^5 + 2HO = 2\,(SO^3,HO) + AzO$$
$$5SO^2 + AzO^5 + 5HO = 5\,(SO^3,HO) + Az.$$

On s'aperçoit rapidement qu'on envoie un excès de vapeur d'eau à ce que le degré des gouttes diminue et à ce que la couleur des gaz pâlit.

Introduction des produits nitreux. — Lorsque la dernière chambre n'est pas suivie d'un condenseur Gay-Lussac, elle doit principalement servir à dépouiller les gaz de leurs produits nitreux, ainsi que nous venons de le voir. Or comme la production d'acide sulfurique n'est active qu'en présence d'un excès de produits nitreux, la dernière chambre ne compte que très peu pour la fabrication. On doit s'attacher à ce que la lanterne de sortie soit incolore.

Si au contraire l'appareil se termine par un condenseur, on règle l'introduction des produits nitreux de façon qu'il y en ait encore un excès en queue, et alors, pour le même cube de chambre, on arrive à une production plus considérable ; en même temps on dépouille complètement les gaz de l'acide sulfureux.

Les produits nitreux, sous quelque forme qu'ils soient livrés à la fabrication, arrivent toujours en tête de l'appareil; là ils rencontrent un gaz relativement riche en acide sulfureux, ils sont réduits, si bien qu'ils sont incolores; et on n'aperçoit par les regards qu'un brouillard blanchâtre: à mesure que l'on s'éloigne de la tête des appareils, le mélange s'appauvrit en acide sulfureux et, comme il y a en bonne marche un excès d'oxygène, incompatible avec la présence de bioxyde d'azote, la couleur jaune rougeâtre des vapeurs nitreuses devient de plus en plus sensible. En queue, il n'y a plus d'acide sulfureux et la lanterne d'entrée dans la colonne de Gay-Lussac doit être fortement rouge. S'il y a un regard en queue de la dernière chambre, le gaz doit y paraître un peu trouble, ce qui témoigne qu'il y a suffisamment d'eau dans la chambre.

Dès que la couleur pâlit, on est certain qu'il n'existe pas dans les chambres un mélange convenable d'acide sulfureux, d'air, de vapeur d'eau et de produits nitreux. Si elle disparaît, c'est qu'on laisse échapper un excès d'acide sulfureux; et celui-ci étant capable de décomposer partiellement l'acide nitroso-sulfurique qu'il rencontre dans le condenseur Gay-Lussac, en dégage du bioxyde d'azote qui forme un panache rougeâtre en dessus de la cheminée d'appel. Ainsi à défaut d'analyses la présence de vapeurs rutilantes à la sortie de la cheminée accuse un manque d'air.

L'acide de la cuvette, dans la première chambre, ne doit pas contenir de produits

nitreux. Si par hasard on y en trouve, il faut essayer l'acide des gouttes recueillies. Dans le cas où existeraient des produits nitreux dans l'acide de la cuvette et pas dans les gouttes, c'est que l'on aurait donné trop peu de vapeur, et que l'acide recueilli dans la cuvette étant trop concentré, aurait absorbé les vapeurs nitreuses. S'il y en avait dans les deux, c'est que l'alimentation d'acide nitrique serait trop considérable.

Dans les chambres du milieu on observe généralement une légère réaction nitreuse, dans la dernière elle doit être sensible non seulement quand on essaye l'acide de la cuvette, mais surtout dans les gouttes. Cependant on peut y en trouver, bien que la lanterne de sortie soit grise. Cela peut provenir, ainsi que nous l'avons vu, soit d'un défaut, soit d'un excès de vapeur d'eau (le degré aréométrique indique de laquelle des deux causes il s'agit), ou d'un défaut d'oxygène (ce que montre l'analyse des gaz). Il peut arriver que la lanterne soit rouge sans que l'acide en queue soit nitreux, il y a alors défaut d'acide nitrique, et la lanterne pâlit rapidement. Enfin la lanterne peut être grise et l'acide non nitreux, alors ou bien il y a un excès exagéré d'eau (ce que dénote le degré aréométrique), ou bien, ce qui est plus probable, un excès (accusé par le dosage de l'acide sulfureux en tête) ou un défaut d'air (accusé par le dosage d'oxygène en queue) ou un manque d'acide nitrique (indiqué par l'analyse de l'acide sortant du condenseur Gay-Lussac).

Les quantités d'acide nitreux dissoutes dans l'acide sulfurique sont toujours très faibles en bonne marche; il faudrait donc, si on voulait les doser, employer des méthodes très précises qui demandent un temps assez long. Pour les recherches rapides dont on a besoin dans la pratique on peut se contenter d'essais colorimétriques basés sur la réaction du sulfate de protoxyde de fer sur l'acide nitrique en présence de l'acide sulfurique. Il se produit au contact d'acide sulfurique nitreux avec une solution concentrée de sulfate de protoxyde de fer, du bioxyde d'azote qui se dissout dans la solution ferrugineuse avec une coloration allant du rose au jaune brun le plus foncé suivant la quantité d'acide nitrique existant; s'il y a beaucoup de produits nitreux il peut se faire une effervescence. Des essais faits méthodiquement peuvent donc fournir des renseignements assez précis.

Voici comment il convient d'opérer :

On introduit dans un tube à réaction de l'acide jusqu'à une hauteur de 10 centimètres et on verse au-dessus très lentement une couche de 1 centimètre de la solution concentrée de sulfate de fer, en ayant soin de ne pas mélanger les deux liquides. La coloration atteint rapidement son maximum.

M. Kolb a publié dans le bulletin de la Société industrielle de Mulhouse (1872) un tableau donnant la composition de l'acide sulfurique d'un appareil suivant les conditions de marche.

	1		2		3	4		
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*
Densité	0,489	1,417	1,445	1,480	1,488	1,478	1,420	1,457
(Degré Baumé).	(47,4)	(42,4)	(44,4)	(46,9)	(47,3)	(46,8)	(42,7)	(45,3)
SO^3,HO	59,100	51,600	54,900	58,100	58,600	58,100	51,400	56,000
AzO^3.........	0,023	»	9,040	0,923	0,010	0,020	0,170	0,030
AzO^3	»	»	0,020	»	»	»	0,040	»
SO^2..........	»	0,008	»	»	»	»	»	»

1 Tambour dénitrificateur recevant l'acide du Gay-Lussac et l'acide du tambour de queue.	*a.* Excès d'acide nitrique.
	b. Manque d'acide nitrique.
2 Tambour nitrant.	*c.* Excès d'acide nitrique.
	d. Manque d'acide nitrique.
3 Grande chambre.	*e.*
4 Tambour de queue.	*f.* Travail normal.
	g. Excès d'acide nitrique verdâtre à odeur nitreuse.
	h. Travail normal.

Nous voyons en résumé que la plupart des accidents que présentent les chambres se traduisent par une diminution de produits nitreux dans l'atmosphère. Aussi, lorsqu'en étudiant les symptômes indiqués ci-dessus on est arrivé à supprimer la cause des accidents, faut-il augmenter momentanément l'introduction de l'acide nitrique ou, si on ne le peut pas, diminuer l'allure des fours. Souvent même on arrive à supprimer de suite les maladies des chambres en donnant plus d'acide nitrique, ce qui augmente la production d'acide sulfurique.

Lorsque les accidents continuent, leur suppression devient plus difficile et ils peuvent aller en s'aggravant, car la production d'acide sulfurique devenant plus faible, le tirage diminue, la proportion d'acide sulfureux augmente et les fours s'échauffent. On peut être forcé d'interrompre la fabrication, ou du moins de diminuer la charge des fours, jusqu'à ce qu'on ait remis les choses en l'état.

Rappelons que des effets semblables peuvent provenir de causes différentes, et que ce n'est qu'en comparant tous les symptômes fournis par la mesure du tirage, de la température, l'analyse des gaz en tête et en queue, le degré aréométrique des gouttes et de l'acide de la cuvette, leur teneur en produits nitreux, que l'on peut se rendre un compte exact de la cause des accidents, et y remédier à coup sûr.

THÉORIE DE LA FORMATION DE L'ACIDE SULFURIQUE DANS LES CHAMBRES DE PLOMB.

Nous avons dit, au début de cette étude sur la fabrication de l'acide sulfurique par la seule méthode employée en grand de nos jours, que la production de ce corps repose sur l'oxydation de l'acide sulfureux par l'oxygène atmosphérique, activée par l'intermédiaire des oxydes supérieurs de l'azote. L'examen que nous venons de faire des phénomènes qui se passent dans l'intérieur des chambres de plomb et des appareils auxiliaires, va nous permettre d'aborder maintenant avec fruit l'étude des théo-

ries qui ont été tour à tour présentées pour expliquer les réactions qui concourent à la production de l'acide sulfurique.

Par la combustion du soufre on obtient directement de l'acide sulfureux avec des traces d'acide sulfurique anhydre. La transformation de cet acide sulfureux en acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique présente deux phases distinctes : 1° la réduction de l'acide nitrique en bioxyde d'azote, en passant par les deux états intermédiaires; 2° le transport sur l'acide sulfureux de l'oxygène de l'air introduit dans les chambres par l'intermédiaire de ce bioxyde d'azote.

Cette seconde phase est la plus importante, car la quantité d'acide nitrique introduite dans les appareils est beaucoup trop faible pour fournir par sa réduction aux besoins de la fabrication. En effet, si le nitrate de soude devait seul suffire à l'oxydation de l'acide sulfureux il faudrait, en admettant que la réduction fût complète, pour 1 équivalent de soufre, soit 16 kilogrammes $\frac{1}{5}$ d'équivalent de nitrate, soit $\frac{85}{5} = 17$ kilogrammes ou pour 100 kilogrammes de soufre 106^k,25 de nitrate de soude. En pratique on emploie $^1/_{30}$ environ de cette quantité.

Ainsi l'oxygène de l'air joue un rôle prépondérant, et les oxydes de l'azote ne lui servent en quelque sorte que de véhicule. Dans ces réactions intermédiaires, l'oxygène forme avec le bioxyde d'azote des vapeurs rutilantes que nous avons appelées gaz nitreux.

Ancienne théorie. — La première étude scientifique sérieuse fut faite par MM. Clément et Desormes : elle remonte à 1806 (*Annales de Chimie*, 1806). Ils montrèrent que la quantité d'acide nitrique employée dans la fabrication ne peut fournir qu'une faible portion de l'oxygène nécessaire, et en conclurent que l'acide nitrique n'est qu'un instrument d'oxydation, et que le gaz nitreux prend l'oxygène à l'air, pour l'offrir à l'acide sulfureux dans un état qui lui convient. — Ils ajoutaient : « l'introduction de l'eau dans les chambres a pour but d'opérer le dégagement du gaz nitreux; . . . . la décomposition du gaz nitreux est quelquefois portée jusqu'à l'état d'oxydule d'azote, cela paraît provenir aussi d'une trop grande action de l'eau sur le gaz. »

Ces savants firent aussi connaître l'existence des cristaux des chambres de plomb, et leur firent jouer un rôle capital.

Ils admettaient que cette combinaison constitue une phase nécessaire de la fabrication. Il se produisait d'abord une oxydation de l'acide sulfureux et l'acide sulfurique formé se combinait avec l'acide nitreux pour former les cristaux qu'ils avaient découverts : ceux-ci, en présence d'un excès d'eau, se décomposant et abandonnant, d'une façon continue et régulière, de l'acide sulfurique hydraté et des gaz nitreux. Les équations suivantes représenteraient leur façon d'envisager le phénomène :

$$(1)\quad 2SO^2 + 2\,AzO^4 + HO = \underbrace{2SO^3, AzO^3, HO}_{\text{(cristaux)}} + AzO^3$$

$$(2)\quad 2SO^3, AzO^3, HO + HO = 2(SO^3, HO) + AzO^3$$

$$(3)\quad 2\,AzO^3 + 2O = 2\,AzO^4.$$

Ainsi l'acide sulfurique ne serait d'après cette théorie qu'un produit secondaire de la décomposition des cristaux de Clément et Desormes par la vapeur d'eau.

En 1812, H. Davy montra que les gaz sulfureux et nitreux secs ne réagissent pas l'un sur l'autre, mais qu'une trace d'eau détermine la production des cristaux des chambres. Il se rangea à la théorie de Clément et Desormes, ainsi que la Prevostaye, Gmelin, Gauthier, etc.

Théorie de Berzélius. — Toutefois les fabricants observaient très rarement les cristaux dans leurs chambres et considéraient leur présence comme un accident. Se basant sur cette notion pratique, Berzélius établit, en principe, contrairement à la théorie courante, que les cristaux des chambres n'exercent aucune influence sur la fabrication. D'après lui : « lorsque le gaz oxyde nitrique (bioxyde d'azote) entre en contact avec l'air, il se convertit, aux dépens de celui-ci, en acide nitreux qui, combiné avec l'humidité de l'air, produit des vapeurs d'acide nitreux aqueux. Le gaz acide sulfureux enlève à l'acide nitreux et l'oxygène dont il a besoin pour passer à l'état d'acide sulfurique, et l'eau nécessaire pour convertir celui-ci en acide sulfurique aqueux et se condenser; quant à l'acide nitreux, il repasse à l'état de gaz oxyde nitrique, qui exerce ensuite la même action sur de nouvelles quantités d'acide sulfureux et d'air humide. » Cette double réaction se continue indéfiniment jusqu'à ce que tout l'acide sulfureux soit changé en acide nitrique, pourvu qu'il y ait toujours des quantités suffisantes d'oxygène et de vapeur d'eau.

Théorie de Péligot. — M. Péligot arriva à une conclusion identique à celle de Berzélius, en ce qui concerne le rôle des cristaux des chambres de plomb. Il montra en effet que non seulement la production des cristaux n'est pas indispensable mais encore qu'elle n'a jamais lieu quand on réunit les conditions considérées comme les plus favorables à la production de l'acide sulfurique : en d'autres termes, qu'en bonne marche il ne doit jamais se former de cristaux. Mais il repoussait, en même temps, la théorie de Berzélius en ce qui concerne le mode de transport de l'oxygène par les produits nitreux. D'après lui le seul agent d'oxydation est l'acide nitrique. Par l'action de l'acide sulfureux il est ramené à l'état d'acide hyponitrique qui en présence de la vapeur d'eau se dédouble en acide nitrique et bioxyde d'azote. Ce dernier corps, en fixant l'oxygène de l'air, reconstitue de l'acide hyponitrique, qui se décompose de nouveau en bioxyde d'azote et acide nitrique, celui-ci oxyde une nouvelle quantité d'acide sulfureux, passe à l'état d'acide hyponitrique, etc.

La série des réactions est représentée par les équations suivantes :

$$(1)\quad 3(AzO^5.HO) + 3SO^2 = 3(SO^3.HO) + 3\,AzO^4$$
$$(2)\quad 3\,AzO^4 + 2HO = 2(AzO^5.HO) + AzO^2$$
$$(3)\quad AzO^2 + O^2 = AzO^4$$
$$(4)\quad 2(AzO^5.HO) + 2SO^2 = 2(SO^3.HO) + 2\,AzO^4$$

D'après cette hypothèse, l'acide sulfureux réagirait exclusivement sur l'acide nitrique constamment régénéré. Pour baser cette théorie M. Péligot s'appuie sur les deux faits suivants :

1° Le bioxyde d'azote ne donne avec l'oxygène que de l'acide hyponitrique.

2° L'acide sulfureux n'agit sur l'acide hyponitrique que sous l'influence d'une forte pression.

Cependant M. Péligot lui-même constate que si l'acide nitrique concentré est faci-

lement décomposé par l'acide sulfureux il n'en est pas de même de l'acide nitrique étendu, à moins qu'on ne fasse intervenir une température élevée de 60 à 80°, c'est-à-dire qu'on ne se mette en dehors des conditions de bonne marche des chambres. Or, dans les chambres, l'acide nitrique se trouve forcément très étendu.

Objections de Berzélius. — D'ailleurs, Berzélius répondit bientôt à la théorie de M. Péligot. Il fit voir par des expériences eudiométriques que si l'on fait agir l'air sur le bioxyde d'azote, il se forme de l'acide nitreux si le bioxyde d'azote est en excès et un mélange d'acide nitreux et d'acide hyponitrique, s'il y a un excès d'air, mais que dans aucun cas il ne se produit exclusivement de l'acide hyponitrique.

Expériences de Weber. — Les résultats obtenus par Weber, dans des expériences en grand en 1866 et 1867 (*Poggendorf's annalen*), contredisent tout aussi complètement la théorie de M. Péligot, et forcent d'admettre que la présence de l'acide nitreux est indispensable à la production de l'acide sulfurique.

Il a montré que si l'on fait absorber de l'acide hyponitrique dans de l'eau, il ne se forme pas uniquement du bioxyde d'azote et de l'acide nitrique mais aussi de l'acide nitreux puisque le liquide décompose l'iodure de potassium, en mettant l'iode en liberté. Or ni le bioxyde d'azote, ni l'acide hyponitrique, ni l'acide nitrique n'ont ce pouvoir. Cette solution d'acide nitreux résiste à des températures supérieures à 60° sans se décomposer complètement, puisqu'elle décompose encore l'iodure de potassium quand on la chauffe presque à l'ébullition.

L'eau chargée ainsi d'acide nitreux, transforme presque instantanément l'acide sulfureux en acide sulfurique; tandis que si on traite par l'acide sulfureux de l'acide nitrique très étendu (5 0/0), il n'y a pas de réaction à froid, et elle est à peine sensible à 40°.

L'acide nitrique, plus concentré, quand il est pur, n'exerce encore qu'une action insignifiante à la température ordinaire sur l'acide sulfureux, tandis que si l'on étend même de beaucoup d'eau l'acide nitrique fumant qui contient de l'acide nitreux, l'oxydation est très énergique.

D'après cela, l'acide nitreux doit être considéré comme le principal agent d'oxydation de l'acide sulfureux dans les chambres de plomb.

Pour achever de bien nous rendre compte des réactions, il faut considérer ce qui se passe quand l'acide sulfurique est en présence des acides nitreux ou hyponitrique. Suivant son degré de dilution il se produit soit une dissolution de ces corps, soit de l'acide nitroso-sulfurique. Lorsque l'acide des chambres a la densité normale, ces dissolutions sont facilement réduites par l'acide sulfureux, avec formation de bioxyde d'azote et d'acide sulfurique; il est peu probable que dans ces conditions il y ait eu formation préliminaire d'acide nitrique, car si l'on fait passer de l'acide sulfureux dans une dissolution de $\frac{1}{5}$ d'acide nitrique pur dans de l'acide sulfurique de densité 1,5, on observe d'abord une coloration bleue et une réaction nette sur l'iodure de potassium; puis une effervescence, et la décoloration du liquide. D'après cela, l'acide nitrique a dû se réduire de suite en acide nitreux, puis en bioxyde d'azote. L'acide nitrique ne paraît donc pas pouvoir subsister dans l'acide sulfurique des chambres tant que celui-ci a la densité normale.

Si le degré de l'acide des chambres s'élève, on peut y trouver en dissolution des cristaux nitro-sulfuriques, très difficilement réductibles par l'acide sulfureux.

Lorsque les chambres contiennent un acide trop dilué, on peut y trouver de l'acide nitrique, mais celui-ci disparaît dès que le liquide se concentre.

Cette influence de l'acide sulfurique formé sur les acides nitreux et nitrique a, comme on le voit, une importance dont la théorie de M. Péligot ne tient pas compte.

En résumé, d'après M. Weber, l'acide sulfureux est oxydé par l'oxygène de l'acide nitreux dissous dans l'eau ou l'acide sulfurique étendu qui forment un brouillard dans la chambre : cette dissolution prend naissance directement ou lors de la décomposition de l'acide hyponitrique par l'eau ou l'acide étendu. Dans ce dernier cas il se forme de l'acide nitrique qui n'est réduit que lentement par l'acide sulfureux.

Les équations suivantes représentent l'hypothèse de Berzélius, développée par M. Weber :

Réactions principales $\left\{\begin{array}{l} SO^2 + AzO^5 + HO = SO^3 HO + AzO^2 \\ AzO^2 + O = AzO^3 \end{array}\right.$

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4$$

$$2AzO^4 + 2HO = AzO^3 HO + AzO^5 HO$$

$$2 (Az O^5,HO) + 5 SO^2 + 3HO = 5 (SO^3 HO) + AzO^3 + AzO.$$

Les trois dernières formules représentent les réactions accessoires qui peuvent se passer dans les chambres.

Il semble qu'il doit en être ainsi, car nous avons vu qu'en présence d'acide sulfurique de concentration moyenne, le bioxyde d'azote n'absorbe pas plus d'oxygène qu'il n'en faut pour former l'acide nitreux, même quand l'oxygène est en excès. Il ne se ferait d'après cela d'acide hyponitrique que dans la dernière chambre si la production d'acide sulfurique y était presque nulle, les gaz étant dépouillés déjà d'acide sulfureux.

L'analyse de l'acide qui sort du condenseur Gay-Lussac confirme ces idées, car on n'y trouve d'habitude que de l'acide nitreux, tandis que si on sature de l'acide sulfurique à 60° par de l'acide hyponitrique pur, on y trouve équivalents égaux d'acide nitreux et d'acide nitrique.

En réalité on peut trouver en tête un peu de bioxyde d'azote, au milieu presque uniquement de l'acide nitreux, et en queue un peu d'acide hyponitrique.

Causes des pertes de produits nitreux. — Dans toutes les théories que nous venons de passer en revue, les mêmes composés nitreux peuvent servir indéfiniment à la production de l'acide sulfurique. La pratique montre qu'il n'en est pas ainsi, mais qu'on en perd une quantité correspondant, dans les conditions de bonne marche, à 3 ou 4 parties de nitrate de soude pour 100 de soufre.

Cette perte provient de diverses causes :

1° D'un mauvais fonctionnement ou d'une hauteur insuffisante du condenseur Gay-Lussac.

2° D'un manque d'air dans les chambres en queue, ou d'un mélange imparfait des gaz, tel qu'une petite partie du bioxyde d'azote n'ait pas été réoxydée.

3° De la présence d'acide arsénieux dans l'acide du condenseur Gay-Lussac :

l'acide arsénieux en se transformant en acide arsénique réduit l'acide nitroso-sulfurique, et dégage du bioxyde d'azote qui peut n'avoir pas le temps de se réoxyder complètement avant de sortir du condenseur.

4° De la présence de produits nitreux dans l'acide tiré des chambres, produits qui sont perdus quand tout l'acide ne repasse pas à la tour de Glover.

Ces causes, dont plusieurs sont accidentelles, sont insuffisantes pour expliquer les pertes constatées dans la pratique.

5° De la réduction d'une portion de l'acide nitreux en protoxyde d'azote, inoxydable par l'action d'un excès d'eau sur l'acide nitreux. M. Weber a montré en effet que si on mélange deux dissolutions aqueuses d'acide nitreux pur et d'acide sulfureux, il se produit une quantité d'acide sulfurique correspondant à celle qu'indique la formule :

$$AzO^3 + 2\,SO^2 + 2HO = 2\,(SO^3,HO) + AzO$$

et que si on recueille le gaz dégagé on trouve que c'est du protoxyde d'azote. Ce phénomène doit toujours se passer sur une petite échelle, près des jets de vapeur.

L'acide nitrique très étendu d'eau donnerait également lieu à une réduction analogue, sous l'action de la chaleur; mais en présence d'acide sulfurique, il ne se forme jamais que du bioxyde.

Du temps nécessaire pour les réactions. — Le transport de l'oxygène sur l'acide sulfureux étant déterminé par une série d'oxydations et de réductions du bioxyde d'azote, on ne peut admettre que ce gaz absorbe et cède de l'oxygène dans le même temps, mais ces réactions doivent se passer simultanément en des points voisins suivant les variations de composition du mélange gazeux. En tout cas, il faut un certain temps pour qu'elles se produisent, le nombre de fois suffisant à l'oxydation complète de l'acide sulfureux. Il est impossible de déterminer théoriquement la durée à consacrer au séjour des gaz dans les chambres, mais on peut le déduire des données de l'expérience. Nous avons vu qu'on obtient un très bon rendement avec une dépense maximum d'acide nitrique en employant une capacité de chambres de $1^{mc},2$ par kilogramme de soufre brûlé, si l'appareil est pourvu de tours de Glover et de Gay-Lussac, et si les pyrites sont assez riches pour donner du gaz contenant 8 pour 100 d'acide sulfureux.

Dans ces conditions, la combustion de 1 kilogramme de soufre correspond à l'introduction dans les chambres d'un cube d'air égal à $10^{mc},965$ pour une température moyenne de 50°. Donc la chambre sera remplie un nombre de fois représenté par $\frac{10965}{1200} = 9,157$: en d'autres termes l'atmosphère sera renouvelée en $\frac{24}{9,157} = 2,626$ heures, soit en 2 heures 57 minutes. Dans ce calcul, nous ne tenons compte ni de la présence des produits nitreux, ni de la condensation d'une partie des gaz en acide sulfurique.

Pendant ce temps le nombre de réductions et d'oxydations successives des produits nitreux a été très considérable. En effet, admettons le cas d'une usine fonctionnant dans de très bonnes conditions, on dépensera de 2,5 à 3,5 parties de nitrate pour 100 de soufre brûlé, soit 3 pour 100 en moyenne.

On admet généralement que le capital d'acide nitrique existant dans les chambres est à peu près triple de la quantité introduite : on aura donc en réalité une quantité équivalente à 10 ou 12 parties de nitrate pour 100 de soufre brûlé, dont 3 parties seront à l'état de nitrate, le reste à l'état d'acide nitreux. Prenons le dernier chiffre.

Or 100 parties de soufre brûlé, donnent 200 parties d'acide sulfureux qui exigent encore 50 parties d'oxygène pour être transformées en acide sulfurique.

Les trois parties de nitrate cèdent d'abord : $3 \times \frac{2 \times 8}{85} = 0{,}564$ parties d'oxygène pour passer à l'état d'acide nitreux. Il reste donc encore à fournir : $50 - 0{,}564 = 49{,}436$ parties d'oxygène.

Or en se réduisant en bioxyde d'azote, l'acide nitreux, correspondant à 12 parties de nitrate de soude, dégage :

$$12 \times \frac{8}{85} = 1{,}1294 \text{ parties d'oxygène,}$$

il devra donc être réduit :

$$\frac{49.436}{1.1294} = 43{,}77 \text{ fois.}$$

PURIFICATION DE L'ACIDE DES CHAMBRES.

L'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres, ou qu'on le puise dans les réservoirs de dépôt, ce qu'on nomme *l'acide des chambres*. Il marque de 52 à 55° B, c'est-à-dire qu'il contient de 62 à 72 pour 100 d'acide sulfurique monohydrate, SO^3, HO.

Il contient toujours diverses matières étrangères provenant des substances employées et de l'usure des appareils. C'est naturellement l'acide fabriqué avec les pyrites qui est le plus impur. Dans la plupart des applications il peut être employé tel quel, mais, pour certains usages, il faut le purifier avant de le livrer. Cette opération précède alors la concentration.

On y trouve toujours du fer et du plomb, et habituellement l'acide sulfureux, l'acide nitrique, l'acide, le sélénium, le chlore, le fluor, l'arsenic, l'alumine, la chaux et des matières organiques. Quelques-unes de ces matières s'excluent mutuellement comme l'acide sulfureux et l'acide nitrique. Parfois on rencontre le thallium, le mercure, etc.

Le sulfate de plomb se sépare de lui-même par un long repos lorsqu'on dilue l'acide et le fer cristallisé en petits cristaux très durs de sulfate de sesquioxyde.

L'acide sulfurique au soufre est toujours plus pur, notamment il ne contient pas d'arsenic.

L'arsenic doit être éliminé pour certaines industries, et les produits nitreux doivent être détruits, si l'acide doit être concentré dans les vases de platine; en effet l'acide sulfurique nitreux les attaque avec une grande énergie ainsi que l'a montré M. Scheurer-Kestner.

Élimination des composés nitreux. — La présence des composés nitreux dans

l'acide des chambres se reconnaît très facilement au moyen de l'iodure de potassium amidonné, de la brucine et surtout du sulfate de protoxyde de fer.

Afin d'enlever sans perte la majeure partie des produits nitreux, on fait parfois circuler de l'acide sulfureux à la surface de la première chaudière de concentration (fig. 116). Cette chaudière est recouverte d'une boîte en plomb, divisée par des cloisons en plomb formant chicane, de façon à forcer l'acide sulfureux à lécher toute

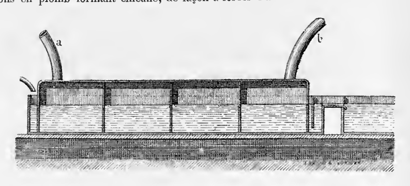


Fig. 116.

la surface du bain. Le gaz emprunté aux conduites des fours arrive par le tuyau *a* et s'échappe par le tuyau *b* qui le conduit en tête de la première chambre; un jet de vapeur déterminé dans le tuyau *b* l'appel nécessaire. L'acide sulfureux réagissant sur les produits nitreux à l'aide de la chaleur, et de la vapeur d'eau dégagée forme de l'acide sulfurique, et l'excès passe dans les chambres entraînant le bioxyde d'azote qui se trouve réutilisé.

Ce procédé ne donne pas un résultat complet, ainsi que nous l'avons vu en étudiant l'action de l'acide *nitroso-sulfurique*. Pour arriver à une destruction complète des produits nitreux, on emploie le sulfate d'ammoniaque, qui donne de l'azote et de l'eau :

$$SO^3.HO + AzO^5 + AzH^3, HO, SO^3 = 2Az + 2(SO^3,HO) + 3HO$$

Un essai préliminaire indique la proportion de sulfate d'ammoniaque à introduire pour que l'acide sulfurique ne donne plus de coloration rose avec le sulfate de protoxyde de fer.

L'acide oxalique donne un résultat analogue, mais moins complet; chauffé au contact de l'acide sulfurique, il perd son eau de cristallisation, et se décompose en acide carbonique et oxyde de carbone : ce dernier corps est changé par les produits nitreux en acide carbonique et il se dégage de l'azote.

Élimination du sélénium. — Beaucoup de minerais sulfureux contiennent du sélénium ; qui se transforme dans les fours en acide sulfurique volatil. Il est réduit par l'acide sulfureux, et donne un précipité pulvérulent d'un rouge vif, qui reste en suspension dans l'acide des chambres et le colore. Lorsque cet acide est nitreux, le sélénium se redissout en partie.

La présence de sélénium dans l'acide n'a presque jamais d'inconvénients à moins qu'il ne s'agisse de traiter les alliages d'or pour l'extraction de ce métal, car il dé-

termine la dissolution de l'or. Pour éliminer le sélénium, on peut ajouter à l'acide du sulfate d'ammoniaque; l'acide sulfureux dégagé précipite le sélénium, tandis que l'ammoniaque détruit les composés nitreux.

On obtient également de l'acide privé de sélénium en concentrant les *petites eaux* distillées pendant la concentration de l'acide sulfurique dans les vases de platine. Au reste le traitement par l'hydrogène sulfuré qui a pour but d'éliminer l'arsenic précipite aussi le sélénium.

Élimination de l'arsenic. — L'acide sulfurique provenant de la combustion des pyrites est presque toujours arsenical. La proportion d'arsenic varie avec la qualité de pyrite employée, et avec la longueur des manches de départs. Une partie se trouve également retenue dans la tour de Glover.

Quelques pyrites allemandes contiennent tellement d'arsenic que dans certains cas, on trouve des cristaux d'acide arsénieux au fond des touries d'acide fabriqué avec ces pyrites. Cameron dit avoir trouvé jusqu'à 31 grammes d'acide arsénieux dans 4 kilogrammes d'acide sulfurique.

D'après Filhol et Lacassin, plusieurs acides du commerce contiennent de 6 à 12 millièmes d'arsenic.

L'acide sulfurique destiné à la fabrication de la soude peut être impunément arsénical, car l'arsenic s'élimine de lui-même à l'état de chlorure pendant l'opération. Dans la fabrication des engrais, il n'a pas non plus d'inconvénient.

Mais pour beaucoup d'usages, l'acide sulfurique ne peut être employé sans danger lorsqu'il contient de l'arsenic. Ainsi lorsqu'il sert au décapage des toiles destinées à la fabrication du fer-blanc, l'acide arsénieux qu'il contient se réduit et il se dépose sur le fer des taches d'arsenic métallique sur lesquelles l'étain ne prend pas.

Dans le procédé Deacon, l'arsenic est également un inconvénient sérieux.

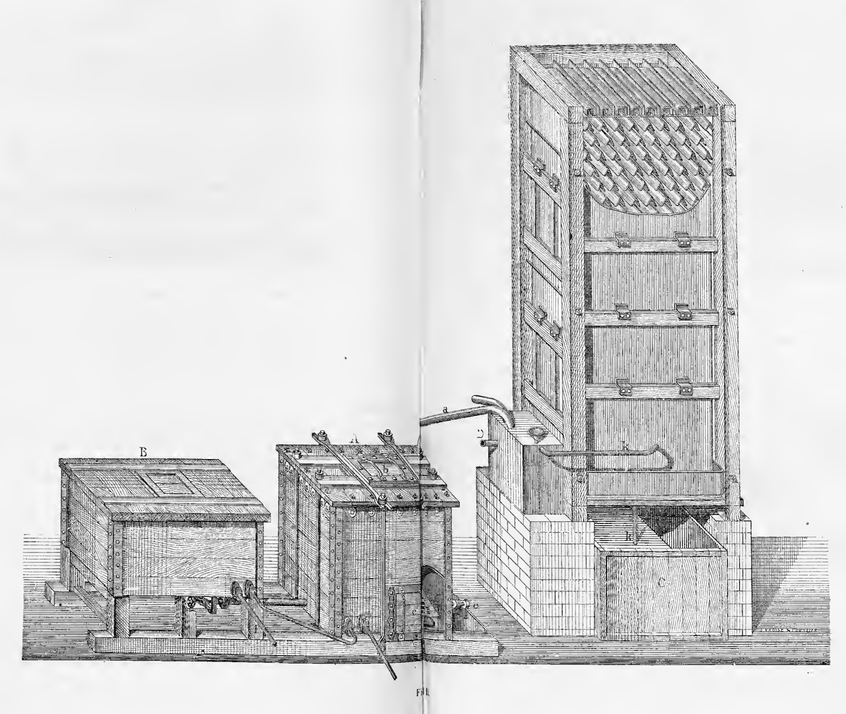
Enfin au point de vue sanitaire, la présence de l'arsenic est inadmissible lorsque l'acide sulfurique doit servir à la fabrication de produits alimentaires ou pharmaceutiques : sucre d'amidon, fermentation des mélasses, préparation de la levure, acide tartrique, atrique, phosphorique, etc., fabrication de matières colorantes organiques destinées à la coloration de bonbons ou de sirops, etc.

On se trouve donc amené, dans nombre de cas, à faire subir à l'acide sulfurique une purification spéciale pour le débarrasser de l'arsenic.

On peut dépouiller partiellement les gaz des fours de l'arsenic qu'ils entraînent en les faisant séjourner dans de vastes chambres à dépôt : on peut aussi faire couler à part l'acide des premiers tambours.

Élimination à l'état de chlorure d'arsenic. — Comme la majeure partie de l'arsenic est à l'état d'acide arsénieux, si on fait passer dans l'acide, chauffé vers 150° de l'acide chlorydrique, on formera du chlorure d'arsenic $AsCl^3$ qui distille à 155°, tandis que l'acide sulfurique bout à 327°. On chassera ensuite l'acide chlorydrique par un courant d'air.

On peut aussi déterminer la production d'acide chlorydrique au sein du liquide en y projetant du chlorure de sodium ou mieux encore du chlorure de baryum.


B
A
b
a
k
C

Quand l'arsenic est à l'état d'acide arsénique, il faut commencer par le réduire, pour cela on y ajoute un peu de charbon, ou d'acide oxalique.

Élimination à l'état de sulfure. — On préfère généralement précipiter l'arsenic à l'état de sulfure; on élimine du même coup le plomb, le fer, le sélénium, l'antimoine, les acides sulfureux, nitreux et nitriques.

La précipitation doit se faire dans de l'acide à 52° environ pour éviter la décomposition de l'hydrogène sulfuré avec dépôt de soufre.

En France, on emploie d'habitude le *sulfure de baryum* qui a l'avantage de ne pas introduire de composés étrangers dans l'acide.

On précipite aussi l'arsenic, dans quelques usines d'Allemagne par *hyposulfite de soude ou de baryte :* ce dernier, bien que plus cher est préférable parce qu'il n'apporte aucun corps soluble dans l'acide. On chauffe l'acide des chambres à 70° ou 80°, et on y ajoute peu à peu le réactif en poudre. Le sulfure d'arsenic vient flotter à la surface où il se réunit en flocons en entraînant le sulfate de baryte. On n'a qu'à soutirer l'acide. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$AzO^5 + 3\,BaO,\,S^2O^2 = Az.S + 3\,BaO.SO^3$$

On peut aussi employer le *sulfure de fer* quand la présence du fer n'est pas nuisible.

On préfère presque partout en Allemagne employer l'*hydrogène sulfuré* gazeux, préparé au moyen du sulfure de fer.

On opère soit à chaud, en ramenant l'acide à marquer 45°, soit à froid en agissant sur l'acide des chambres.

A l'usine d'Oker, dans le Hartz, où l'on emploie depuis longtemps ce mode de purification, l'acide à traiter contient 11 à 14 de millièmes d'acide arsénieux et 2 à 3 de sulfate de plomb, avec des traces d'antimoine, de cuivre, de fer, de chaux et de potasse (Schnedermann).

On fait arriver l'acide à 45° B, chauffé à 75°, dans une chaudière en plomb, de 2m,50 de longueur; 1m,10 de largeur, 0m,5 de hauteur, munie à 0m,05 de la paroi d'un double fond en plomb percé de trous, et dont les bords sont légèrement recourbés vers le bas, de façon à former une sorte de cadre reposant sur le fond de la chaudière, les dimensions de cette feuille de plomb sont 1m,10 sur 1m,30. Dans le faux fond arrive un tuyau de plomb qui amène l'acide sulfhydrique qui passe par les trous ménagés dans la feuille de plomb et arrive ainsi divisé dans l'acide. La chaudière est munie d'un couvercle à joint hydraulique; un tuyau part de ce couvercle et conduit l'hydrogène sulfuré en excès en dehors où on l'allume.

On traite à la fois 2000 kil. d'acide, l'opération dure 6 heures; on reconnaît qu'elle est terminée lorsque l'acide prend un aspect laiteux. D'après M. Schnedermann il ne reste alors que 3 cents millièmes d'acide arsénieux. On laisse l'acide se clarifier et on le siphonne pour l'envoyer aux chaudières de concentration. Le fond est filtré sur de l'amiante, retenue entre deux plaques de plomb perforées, et joint au liquide decanté.

Pour obtenir l'hydrogène sulfuré, on fait réagir de l'acide à 50-52° sur du sulfure de fer obtenu en fondant 280 parties de vieux fer avec 115 de soufre. L'attaque se fait dans 4 vases en fonte de 0m,35 sur 0m,45 de haut. La liqueur de sulfate de fer obtenue est décantée dans des bacs où on achève de la saturer avec des rognures de

fer, puis concentrée pour donner du sulfate de fer, qui vient en déduction des frais de purification de l'acide sulfurique.

Pour chaque opération de 2000 kil., on remplit les 4 vases 2 fois, chacun d'eux reçoit 46 kilogr. de sulfure et 50 kilogr. d'acide. Il y a donc une perte notable d'hydrogène sulfuré.

Dans les usines de *Freyberg*, on économise l'hydrogène sulfuré, grâce à la dispo-

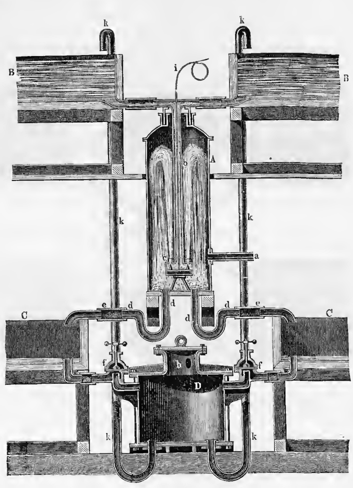


Fig. 117.

sition des appareils, et on n'a pas besoin d'étendre l'acide, sans doute parce qu'on opère à froid.

Les figures 117-118 représentent en coupe et en plan la disposition des appareils. La *tour de chute* A a 2,35 de haut sur 0m,75 de diamètre. L'hydrogène sulfuré y arrive par le tuyau de plomb *a*. L'acide sulfurique, emmagasiné tel qu'il sort des chambres dans les bassins en plomb B, descend par le tuyau *b* dans la caisse *c* d'où il jaillit par 8 trous en jets minces dans l'intérieur de la tour. Il se

divise ainsi en gouttelettes ce qui favorise l'actiou du réactif, en développant une très grande surface. On peut supprimer l'écoulement en manœuvrant par la tige *i* une plaque portant de petits cônes qui viennent fermer les orifices. L'acide vient ensuite par les tuyaux *d* dans les cuves C où il se clarifie ; on ferme les tuyaux *d* en pinçant les tubes en caoutchouc *e*.

Si l'acide est suffisamment purifié, on l'envoie des cuves C aux chaudières de concentration, sinon il est dirigé, par les valves en caoutchouc *f*, dans les appareils à pression D, d'où on le fait remonter pour le soumettre à un nouveau traitement, dans les réservoirs B par les tuyaux K munis de soupapes *g*. Les appareils de pressiou D sont en fonte doublée de plomb; l'air comprimé y arrive par la conduite E et la tubulure *h*. Les soupapes et leurs sièges sont en alliage de plomb et d'antimoine.

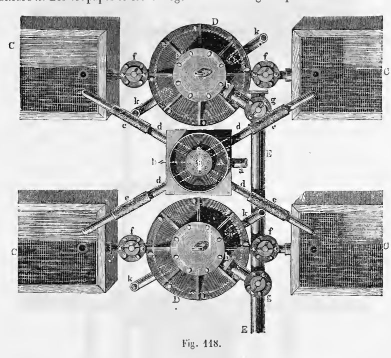


Fig. 118.

Il faut d'habitude trois traitements pour purifier l'acide à tel point qu'il ne soit plus noirci par l'hydrogène sulfuré.

Lorsque le sulfure d'arsenic s'est déposé, on décante le liquide clair, au moyen d'un siphon en plomb, et on l'envoie aux chaudières à concentration. Quant au précipité lavé, on l'envoie aux usines où l'on prépare l'arsenic.

On a depuis adopté un autre appareil pour la précipitation du sulfure d'arsenic (fig. 119. Voy. p. 216, 217). L'acide coule en nappes minces sur 24 séries de petits toits en plomb à bords finement dentelés, disposés en chicanes les uns sous les autres. Le couvercle de la tour forme cuvette et est divisé par des cloisons verticales de plomb *a* (fig. 120) en compartiments alimentés chacun par un tuyau spécial *b*, qui verse l'acide dans un petit basculeur *e*, lequel répand son contenu dans des cases *dd* à fond perforé, munies d'un couvercle *e* à joint hydraulique.

Le gaz entre dans la tour par le tuyau h et s'échappe à la partie supérieure. L'acide tombe par le tube t et est recueilli dans la cuve C où on laisse toujours un peu de liquide pour former le joint hydraulique. Il faut généralement plusieurs traitements pour purifier l'acide.

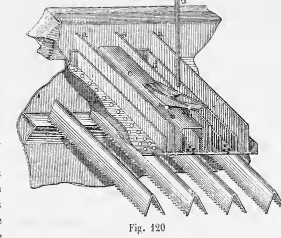


Fig. 120

Des portes p en bois garni de plomb sont pratiquées dans les parois et permettent de changer les petits toits lorsqu'ils sont encrassés.

Le précipité de sulfure d'arsenic est filtré à l'aide des vides dans de grandes caisses plates garnies de plomb ; la matière filtrante est du sulfure d'arsenic pulvérisé, reposant sur une plaque de plomb perforée, que supporte un lit de petits silex.

On produit l'hydrogène sulfuré, en attaquant par l'acide sulfurique de 20 à 40° B une matte de fer provenant de la fusion de pyrite avec du coke. Le sulfure de fer réduit en fragments de la grosseur du poing est chargé dans une caisse en bois doublée de plomb A, sur un faux fond en plomb soutenu par des briques. Le couvercle de cette caisse est serré par des boulons sur une plaque de caoutchouc. Le trou d'homme b sert au chargement, le trou d'homme c à l'extraction du résidu insoluble qui, dans plusieurs usines d'Allemagne, est ensuite traité pour l'extraction de l'argent.

La caisse A communique avec le réservoir à acide B par un tuyau s muni d'une tige intérieure qui permet de le nettoyer. Les liquides épuisés sont extraits en démasquant le tampon à vis e. Enfin un tuyau à vapeur f-f empêche la cristallisation du sulfate de fer produit.

Le gaz s'échappe par un tuyau a et se rend dans le laveur D avant d'arriver par le tuyau h à la tour de précipitation.

CONCENTRATION DE L'ACIDE SULFURIQUE.

L'acide sulfurique, tel qu'il sort des chambres, présente un degré de concentration suffisant pour un certain nombre d'usages industriels. Il n'est guère employé que pour la fabrication des engrais artificiels et du sulfate de soude; encore bien que dans ce dernier cas, on préfère souvent décomposer le sel par de l'acide à 60° B, surtout quand on fait l'opération dans des cuvettes.

Quand il s'agit de transporter l'acide, on trouve souvent intérêt à le concentrer, de façon à ne pas être grevé de frais de transport et d'emballage trop considérables.

Le seul mode de concentration employé jusqu'ici consiste dans l'élimination d'une partie de l'eau sous l'action de la chaleur.

Action de la chaleur sur l'acide sulfurique étendu. — Lorsqu'on chauffe l'acide sulfurique étendu, il ne se dégage d'abord guère que de la vapeur d'eau : d'après Schlœsing, à 124° il ne distille que de l'eau. Le point d'ébullition s'élève peu à peu à 200°, point qui correspond à 60° B, à partir de 215° (62° B), il s'élève rapidement et finit par se fixer à 338° (Marignac) : à ce point il contient encore, d'après Marignac, 1,5 pour 100 d'eau, et, d'après Roscoë, 1,2 à 1,6 pour 100, en plus que ce qui correspond au monohydrate. On ne peut aller plus loin par une concentration sous l'action de la chaleur. Si l'on veut avoir de l'acide monohydraté, il faut faire congeler l'acide à des températures de plus en plus basses, et on finit par obtenir des cristaux dont la composition correspond exactement à la formule SO^3,HO. Un tel acide chauffé, dégage vers 40° des fumées d'anhydride, il bout vers 290°, en perdant de l'acide anhydre et sa température s'élève jusqu'à 338° (Marignac). A ce moment il a la même composition que l'acide obtenu par concentration directe. On ne peut donc, par l'action seule de la chaleur, obtenir un liquide contenant plus de 98-99 pour 100 d'acide monohydraté. Il est bien rare que dans la pratique on ait intérêt à atteindre ce point.

Le tableau suivant, dressé d'après les données de M. Lunge, donne la corrélation entre la composition de l'acide hydraté et son point d'ébullition sous la pression ordinaire.

SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition.	SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition.	SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition.	SO^3HO pour 100.	Point d'ébullition
5	101° C	45	118° C	70	169° C	86	238,5
10	102	50	124	72	174,5	88	250
15	103,5	53	128,5	74	181,	90	262,5
20	105	56	133	76	188	91	268,5
25	106,5	60	141,5	78	198	92	274,5
30	108	62,5	147	80	207	93	281,5
35	110	65	153,5	82	217	94	288,5
40	114	67,5	161	84	227	95	295,5

Jusqu'à 60 ou 62° B, la vapeur d'eau dégagée par le liquide chauffé n'entraîne que des traces d'acide, mais au-dessus de 65°, il commence à se former des vapeurs acides très incommodes. Aussi ne peut-on plus opérer dans des vases ouverts. On recourt dès lors à la condensation pour ne pas perdre l'acide entraîné en proportion très notable. On a essayé d'envoyer dans les chambres la vapeur dégagée pendant la concentration. On y arrive bien avec la tour de Glover, mais les autres appareils se prêtent mal à cet usage, parce que la première chambre refoule toujours un peu et qu'on se trouve dès lors dans de mauvaises conditions pour entraîner la vapeur : d'ailleurs, on serait exposé à de fausses rentrées d'air très nuisibles pour la marche des chambres.

De la nature des vases employés à la concentration. — Le plomb qui, ainsi que nous l'avons vu, est la matière la plus convenable pour la fabrication de l'acide sulfurique, ne présente plus les mêmes avantages pour la concentration. A la température de l'ébullition, l'acide sulfurique commence à attaquer très énergiquement le plomb dès qu'il marque plus de 65° : l'acide à 65°,5 en dissout des quantités

notables dès 200°, et d'ailleurs le plomb fond à une température un peu inférieure à celle du point d'ébullition de l'acide concentré.

Au début de la fabrication de l'acide sulfurique, on ne disposait pour la distillation finale que de cornues en verre, de dimensions assez faibles et mal fabriquées, dont l'emploi entraînait nombre d'inconvénients : fractionnement du travail, ruptures fréquentes, pertes d'acide, brûlures graves, etc.

Aussi, lorsque Wollaston eut montré qu'on pouvait former des lames de platine en comprimant la mousse de ce métal chauffé au blanc, les fabricants ne tardèrent pas à se procurer des vases distillatoires en platine, malgré leur prix très élevé, persuadés d'ailleurs qu'ils auraient entre les mains un outil inusable. On construisit donc des cornues du poids de 30 à 50 kilogr., contenant 200 à 300 litres d'acide. Ces appareils pouvaient fournir 2 000 à 3 000 kilogr. d'acide à 66° par jour, de sorte qu'un seul vase suffisait pour une usine déjà importante. C'était donc un grand progrès, bien que le métal ainsi travaillé ne fût pas sans inconvénients, car il était souvent poreux et laissait fuir l'acide chaud ; de plus, pour réunir les lames, on ne savait souder qu'à l'or, c'est-à-dire avec le métal le plus coûteux [1]. Ces inconvénients furent supprimés quand M. H. Deville eut montré à fondre le platine dans un creuset de chaux, au moyen de l'oxygène et du gaz d'éclairage, et à souder les lames au platine fondu. On arriva, dès lors, à construire des cornues complètement étanches, plus légères, plus durables et d'un prix beaucoup moins élevé.

Mais par suite de l'augmentation toujours croissante de la consommation d'acide concentré, les usines se trouvent grevées néanmoins d'un capital d'installation très considérable, et, de plus, on a reconnu que les vases de platine sont loin d'avoir une durée illimitée. M. Scheurer-Kestner a montré, en effet, que le platine est assez rapidement attaqué par l'acide sulfurique concentré et chaud. D'après ce savant fabricant, l'acide sulfurique concentré de façon à contenir 94 pour 100 d'acide monohydraté dissout environ 1 gramme de platine par tonne recueilli, 6 à 7 grammes lorsqu'on concentre jusqu'à 98 pour 100, 9 grammes lorsqu'on concentre jusqu'à 99,5 pour 100. Mais la perte devient beaucoup plus considérable lorsqu'on n'a pas au préalable détruit les composés nitreux (2 gr. 859 par tonne d'acide à 94 pour 100). Il ne semble pas que la présence d'acide chlorydrique, provenant du nitrate de soude, ait d'influence sensible. Le platine iridié résiste mieux que le platine pur à l'acide sulfurique[1]; ainsi 2 capsules, l'une en platine pur, l'autre en platine iridié à 30 pour 100[2], introduites par M. Scheurer-Kestner dans un appareil de concentration, avaient perdu, au bout de deux mois, la première 19,66 pour 100 de son poids, la seconde 8,88 pour 100. Mais le métal iridié à haut titre est trop cassant, et l'on a renoncé à son emploi.

Une autre cause d'usure réside dans la présence du fer dans l'acide sulfurique ; il se produit pendant la concentration des croûtes cristallines de sulfate basique de sesquioxyde de fer, qui isolant le métal du liquide, le laissent surchauffer au rouge,

1. La soudure à l'or s'emploie encore aujourd'hui pour les petites réparations à faire sur place. On emploie le borax comme isolant et fondant. La flamme du chalumeau à hydrogène ne doit pas être arsénicale, aussi faut-il laver le gaz dans une dissolution de sulfate de cuivre.

2. Un tel alliage résiste même à l'eau régale, quand après les premiers contacts avec ce liquide, il est martelé à plusieurs reprises, il s'est formé à la surface un alliage très riche en iridium complètement inattaquable.

ce qui le rend cassant ; puis, la croûte se rompant à un moment donné, l'acide rencontre le platine rouge, bout avec des soubresauts violents qui occasionnent des déchirures. Il faut donc avoir grand soin d'empêcher ces croûtes d'acquérir une épaisseur plus forte qu'une feuille de papier. Pour cela, il suffit de vider l'appareil et d'y faire chauffer doucement de l'acide faible qui dissout les croûtes. Le sulfatate de fer peut aussi former des grains sableux qui usent mécaniquement le métal.

Enfin, le contact du charbon rouge ou des dépôts de suie portés au rouge détermine une carburation du platine qui devient cassant. Un charbon pyriteux est également dangereux à employer si la flamme n'est pas oxydante.

En présence de ces inconvénients, les fabricants ont cherché à s'affranchir des dépenses d'installation des appareils en platine en recourant de nouveau aux appareils en verre, que l'on fabrique mieux maintenant, et qui présentent d'assez grandes garanties de durée, quand on ne concentre pas à plus de 92 ou 93 pour 100 d'acide monohydraté.

La concurrence des appareils en verre devint telle que les fabricants de platine durent chercher à fournir aux usines des vases qui, à production égale, coûtassent beaucoup moins cher, et résistassent mieux à l'action des acides. On arriva à une première réduction de prix en évacuant à l'extérieur le liquide condensé sur les parois, au lieu de le laisser retomber dans la masse, ce qui augmenta de suite le rendement, puis en donnant une forme très aplatie à la cuvette de l'alambic, ce qui permit, en diminuant la charge d'acide, de supprimer ses supports, et de ne chauffer que cette partie qui utilise mieux la chaleur : dès lors on put diminuer beaucoup l'épaisseur des parois.

Enfin, on réduisit encore la dépense en remplaçant le chapiteau en platine par des pièces de plomb convenablement refroidies, et ne conservant que le fond en platine.

Actuellement, presque toutes les usines du continent ont renoncé aux vases en verre pour la fabrication de l'acide à 66° : en Angleterre, on n'en trouve guère plus que dans le Lancashire.

La concentration de l'acide est toujours divisée en deux phases :

1° Concentration à 60 ou 62° B dans des appareils en plomb ;

2° Concentration finale dans le verre ou le platine.

Nous savons déjà que la tour Glover fournit aisément l'acide à 62° B, mais il est généralement trop chargé d'impuretés pour pouvoir être concentré dans le platine.

CONCENTRATION DANS LE PLOMB.

Concentration à feu nu. — Lorsqu'on n'a pas à craindre l'introduction de quelques matières organiques, noircissant l'acide, on fait la première concentration dans une sorte de four à réverbère (fig. 121-122). L'action directe de la flamme, et le renouvellement de l'atmosphère du four par le tirage favorisent l'évaporation, et d'autre part les frais d'entretien sont moindres que dans les chaudières à foyer inférieur, parce que l'on n'a pas à craindre l'usure des dalles qui portent les chaudières et que le plomb n'est pas exposé à être surchauffé.

Les parois de plomb baignées par l'acide sont préservées de l'action d'une température trop élevée, quant au rebord, on peut les refroidir par une circulation d'eau,

ce qui expose à des mécomptes en cas de fuite, soit en les protégeant par des dalles ou contre le contact des gaz chauds.

Le foyer est isolé du four pour que la face antérieure de la chaudière ne soit pas

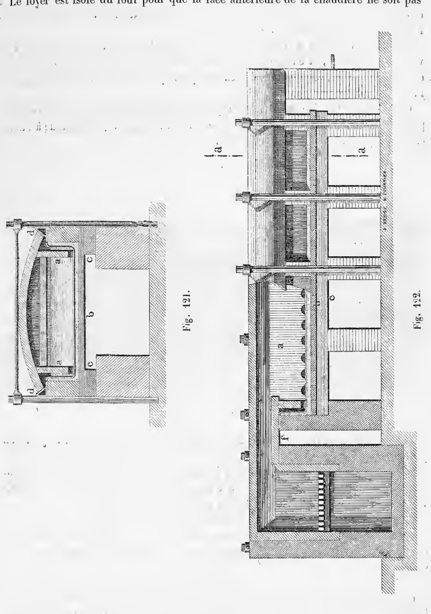


Fig. 121.

Fig. 122.

trop chauffée. La communication entre le four et le foyer est formée par la prolongation de la voûte et un plancher en dalles réfractaires qui débordent de 15 centimètres l'autel.

La chaudière est formée d'une seule feuille de plomb épaisse de 8 à 10 milli-

mètres, dont les bords sontrelevés et les coins rabattus et non soudés. Elle repose sur une légère couche de sable que porte un plancher solide *b* établi sur des poudres longitudinales *c*. Sur ce plancher on monte de petits piliers en briques supportant des pièces en fonte *s* qui reçoivent les reins de la voûte du four. Le tout est consolidé par une armature en fer.

Les dalles verticales *a*, qui protègent les parois de plomb, s'élèvent jusqu'à la voûte, sur les côtés, et en tête supportent le pont *f*; elles sont distantes du plomb de 25 millimètres, et sont percées en bas pour permettre le renouvellement de l'acide.

On fait arriver l'acide par un tuyau qui traverse la voûte, généralement en tête, pour rafraîchir la partie la plus exposée, et on le tire d'une façon continue à l'autre extrémité par un siphon partant du fond.

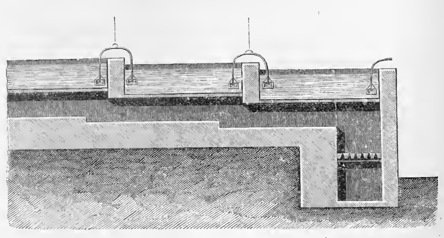


Fig. 123.

La majeure partie des impuretés sont brûlées, néanmoins l'acide est toujours un peu coloré (*brown-vitriol.*)

Il faut donner une grande longueur à la chaudière pour utiliser convenablement la chaleur; d'habitude on adopte de 6 à 8 mètres. Une telle chaudière, large de 1m,50, peut concentrer environ 10 tonnes par jour de 53° à 60°.

On règle le degré de l'acide par l'alimentation et l'allure du foyer.

Ces chaudières doivent faire perdre une assez forte proportion d'acide sulfurique entraîné par les vapeurs. Elles sont généralement remplacées maintenant par la tour de Glover.

Concentration avec feu inférieur. — Dans le système de concentration avec feu inférieur, on emploie généralement plusieurs chaudières, parce que celles qui contiennent l'acide le plus concentré, et qui sont d'habitude les plus voisines du foyer, sont plus vite attaquées que les autres : cette disposition permet de réparer une chaudière sans interrompre le travail de toute la batterie.

Quelquefois on dispose la chaudière en gradins à 5 ou 6 centimètres l'une au-

dessus de l'autre (fig. 123); d'autres fois on trouve plus commode de les placer de niveau et de les faire communiquer par trop-plein.

Les chaudières sont au nombre de 4 ou 5; elles ont généralement 1 mètre de largeur sur 2 mètres de longueur et 50 centimètres de profondeur; elles sont formées d'une lame de plomb épais à bords relevés et à coins repliés et non soudés. On peut prendre pour la première du plomb de 7 millimètres d'épaisseur, pour la dernière du plomb de 10 millimètres.

Souvent on fait communiquer les chaudières par l'intermédiaire de siphons continus (fig. 124); mais la circulation étant lente, ceux-ci peuvent être obstrués par la circulation de gaz dans le coude; aussi vaut-il mieux munir les chaudières de trop-plein, devant lesquels on dispose une lame de plomb émergeant en dessus du niveau de l'acide, mais s'arrêtant à quelques centimètres du fond, de façon à faire arriver l'acide concentré du fond d'une chaudière dans la suivante.

Les chaudières reposent sur des dalles de fonte établies de niveau, qui forment le ciel du carneau. Ces dalles ont de 2 à 3 centimètres d'épaisseur. La partie voisine du foyer est protégée contre un rayonnement trop vif par une voie blette percée de créneaux, qui empêche la dalle de fonte d'être brûlée (fig. 125 et 126).

Quatre chaudières des dimensions indiquées ci-dessus, suffisent pour utiliser la chaleur d'un foyer brûlant 500 kilogrammes de houille par 24 heures; elles peuvent évaporer, de 53 à 60°, une quantité d'acide correspondant à 3000 kilogrammes d'acide monohydraté. L'acide arrive à 54°B. dans la première, 56 dans la seconde, 58 dans la troisième, 60 dans la quatrième. Il faut donc compter sur une production de 375 kilogrammes d'acide à 60° par mètre carré et par vingt-quatre heures avec une consommation de 13 à 14 kilogrammes de houille par 100 kilogrammes d'acide.

Quand on concentre l'acide à 66° dans un vase de platine, on peut utiliser, sous les chaudières en plomb, la chaleur perdue du foyer de l'alambic, ce qui abaisse la dépense de charbon à 12 kilogrammes environ.

Concentration par la chaleur perdue des fours. — On peut aussi utiliser la chaleur perdue des fours pour la concentration de l'acide; en plaçant les chaudières sur le four même, ce qui contribue à refroidir les gaz avant de les envoyer à la première chambre; mais ce procédé n'est pas sans danger, car si une des chaudières crève, il en résulte une irruption de l'acide dans les fours, et de graves dégâts. La chaleur est suffisante, avec des pyrites riches, pour concentrer facilement tout l'acide produit par les chambres.

Concentration par la vapeur. — On concentre également l'acide à 60° dans de grandes trémies garnies de plomb (fig. 127), ayant environ 2 mètres de côté, 0m,60 de profondeur au milieu, et 0m,30 aux bords, chauffées par un long serpentin de 45 mètres en plomb, épais de 7 millimètres, que traverse un courant de vapeur à trois atmosphères. Un appareil de ces dimensions concentre, par vingt-quatre heures, 5000 kilogrammes d'acide à 60°B. avec de l'acide à 50°.

La vapeur entre par la partie supérieure du serpentin, et retourne à la chaudière. Le tuyau n'est fortement attaqué qu'à son entrée dans l'acide; là, les poussières accumulées sur le plomb fixent par capillarité un peu d'acide qui se concentre au delà

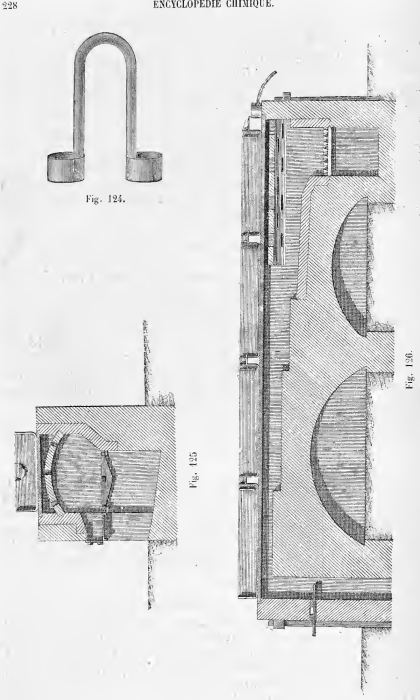


Fig. 124.

Fig. 125

Fig. 126.

de 60°. On évite cet inconvénient en protégeant le tuyau par un petit godet de plomb soudé.

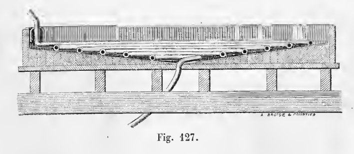


Fig. 127.

Le plomb de la chaudière n'étant pas exposé à des surchauffes, peut avoir 3 à 5 millimètres.

Ce procédé fournit de l'acide plus pur que les autres, mais il ne doit pas être plus économique.

CONCENTRATION FINALE.

Quand on a à concentrer l'acide au delà de 62°B. on pousse généralement jusqu'à 66°. Autrefois on ne livrait comme acide très concentré que de l'acide à 65°,5, appelé 66° *ordinaires*, qui ne contient encore que 93 à 94 pour 100 d'acide monohydraté; mais actuellement certaines industries réclament de l'acide plus concentré: on fabrique donc l'acide dit 66° *couvert* ou *plein*, renfermant 97 à 98 pour 100 d'acide monohydraté; enfin l'acide dit *pur* ou improprement acide 67°, en renfermant 98,55 à 98,75 pour 100. Pour distinguer ces trois qualités d'acide, il faut des aréomètres très sensibles, dont les indications doivent subir les corrections de température; pour avoir des renseignements exacts, il vaut mieux recourir à des analyses volumétriques.

Concentration dans le verre. — Nous avons vu ci-dessus qu'on emploie actuellement encore, dans certaines usines, des appareils en verre pour la production de l'acide dit 66° ordinaire.

Autrefois on ne disposait, pour cet usage, que de cornues en verre contenant au maximum 80 litres, que l'on alignait sur deux rangs, au nombre de 10 à 20, dans un four de galères chauffé par un seul foyer. Les cornues étaient recouvertes d'un lut formé de crottin de cheval et d'argile bien dépourvue de calcaire. Il arrivait souvent que les cornues les plus voisines du feu se brisaient sous l'action d'une trop forte chaleur. L'atelier se trouvait rempli d'épaisses fumées qui mettaient les ouvriers en fuite, et, la batterie n'étant plus surveillée, il en résultait parfois que toutes les cornues se brisaient l'une après l'autre.

Actuellement, on emploie des vases d'une forme cylindrique pouvant contenir environ 155 litres : ils ont un diamètre de 0m,55 sur 0m,85 de haut. Chaque vase fournit par opération environ 87 litres, ou 160 à 165 kilogrammes d'acide concentré.

Le vase A (fig. 128), muni d'une tubulure verticale parfaitement dressée sur laquelle s'applique un tube en V^a en verre dressé et maintenu par un petit manchon

de plomb; ce tube conduit les liquides distillés dans un petit canal en plomb *c*, auquel il est réuni par un joint hydraulique.

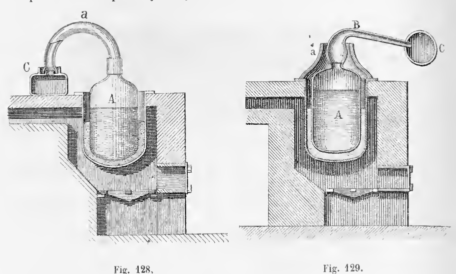


Fig. 128. Fig. 129.

Une autre disposition très commode consiste à employer une bouteille en verre A (fig. 129) dont la tubulure reçoit une allonge en verre B ayant la forme d'une cornue dont on aurait coupé le fond. Le col de l'allonge s'engage dans un tuyau C qui reçoit les petites eaux, et est en communication avec une cheminée d'appel, ce qui rend inutile de luter le joint de l'allonge avec la bouteille.

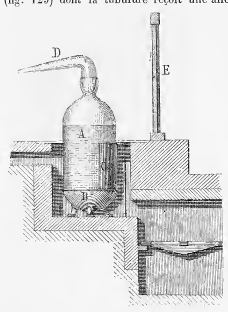


Fig. 130.

La bouteille repose dans un chaudron en fonte rempli de sable bien sec jusqu'en dessous du niveau où arrive l'acide concentré. Souvent la partie extérieure de la bouteille est protégée par une enveloppe de terre cuite en deux pièces (*a*).

Un autre modèle, d'une construction plus hardie (fig. 130), permet d'utiliser mieux la chaleur du foyer en supprimant toute enveloppe. La cornue est soufflée en verre mince aussi régulier que possible; elle repose sur un bain de sable B en fonte, et est protégée contre le rayonnement direct du foyer par un écran C, mais est entourée par les gaz de la combustion ; on emploie la même allonge D que dans le type décrit ci-dessus. La hauteur du carneau est déterminée par la condition que le ni-

veau de l'acide ne descende pas en dedans du four. Un écran E en bois protège la partie extérieure contre les courants d'air. On donne à ces cornues 1 mètre de haut sur 0m,56 de diamètre. Chaque opération dure douze heures, et on laisse l'acide refroidir douze heures.

Les vases distillatoires sont faits en verre aussi peu basique que possible; afin d'éviter les pertes par suite de rupture, il est bon de mettre les cornues au rebut après six semaines d'usage.

Pour éviter les soubresauts pendant l'ébullition, on met dans les cornues quelques petits fragments anguleux de porcelaine ou de platine.

On ne chauffe jamais plusieurs bouteilles avec un seul foyer, on les dispose en séries les unes à côté des autres dans un bâtiment bien clos, et muni de doubles portes et de doubles fenêtres pour éviter les variations brusques de température qui sont la principale cause des ruptures.

On s'assure de l'avancement de l'opération en prenant le degré des petites eaux distillées. Toutefois presque toujours les ouvriers se contentent d'arrêter lorsqu'un morceau de bois trempé dans l'acide distillé noircit. On remarque que lorsque l'acide arrive à 66°, il se décolore, les matières organiques étant brûlées; on se sert quelquefois de cet indice pour arrêter l'opération. On laisse alors refroidir le fourneau douze heures, puis on vide la cornue dans des touries ou de grands réservoirs en plomb, au moyen d'un siphon en platine ou en plomb mince amorcé avec de l'acide froid. Il faut avoir soin de ne jamais vider complètement les cornues. L'acide à 60° arrive chaud d'un réservoir plus élevé au moyen d'un long tuyau en plomb mince formant siphon renversé qu'on abaisse pour produire l'écoulement et qu'on relève quand on a introduit le volume convenable.

Pour soutirer sans perte l'acide dans les touries, il est commode d'employer le petit dispositif représenté figure 131, qui permet de connaître le niveau de l'acide dans la tourie. Une petite boîte en plomb A, à moitié remplie d'acide concentré, est munie d'un tube en plomb *b* traversant la paroi inférieure et montant jusqu'au haut, et d'un tube en verre *c* fixé dans un bon bouchon à une tubulure *a*, qui plonge dans l'acide. Si l'on enfonce le tuyau *b* dans la tourie, en faisant reposer la boîte A dans le goulot, l'air comprimé dans le tuyau *b* transmet sa pression sur l'acide de l'indicateur, et en soulève une colonne *h* précisément égale à la hauteur dont le bout du tuyau *b* est immergé dans le contenu de la tourie. Un index *d* sur le tube de verre marque la hauteur convenable pour que la tourie soit remplie au niveau voulu.

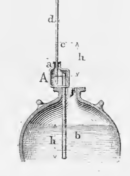


Fig. 131.


La distillation se faisant dans les cornues en verre d'une façon intermittente, et la chaleur étant assez mal utilisée dans ces fourneaux, la dépense de combustible est plus élevée qu'avec les vases de platine. Il faut compter au moins sur 20 kil. de houille pour 100 kil. d'acide concentré.

Concentration dans le platine. — Les alambics en platine pour la concentration sont formés essentiellement d'une chaudière A (fig. 132), de son chapiteau B, d'un

tuyau d'écoulement C pour les vapeurs dégagées, d'un dispositif pour l'introduction de l'acide, et d'un autre pour son évacuation.

Le dispositif d'alimentation consiste en un siphon en plomb *c* constamment amorcé, dont une branche part du fond de la dernière chaudière de concentration, tandis que l'autre plonge dans un vase *d* en plomb à trop-plein, qui est suspendu à une chaîne *e* permettant de faire varier son niveau. En abaissant convenablement le vase *d*, on détermine l'écoulement de l'acide qui est amené à l'entonnoir *a* formant fermeture hydraulique (voir fig. 132) pour de là entrer dans l'alambic. Quand on veut arrêter l'écoulement, il suffit de relever le vase *d*, qui joue ainsi le rôle d'un robinet.

L'extraction de l'acide s'opère par le siphon D, reproduit à plus grande échelle dans la figure 133; ce siphon peut être fixé à frottement dans une douille rapportée sur l'alambic, ou passer à frottement doux dans une tubulure descendant à quelques centimètres en dessous du niveau du liquide. Il est formé d'un tube en plusieurs pièces en platine de 1c,5 de diamètre intérieur. La branche la plus courte, qui plonge dans l'alambic, à 1 centimètre du fond, est fermée en bas, et percée de trous latéraux, de façon que les bulles de vapeur ne puissent désamorcer le siphon. La branche la plus longue, divisée d'habitude en deux ou quatre tubes se réunissant à la sortie, passe dans un réfrigérant *f*, ou un cuvier plein d'eau renouvelé, et se termine par un robinet *g* en or ou en platine qui doit se trouver à 9m,50 au moins en dessous du fond de la chaudière pour que l'écoulement soit suffisamment rapide.

Il est essentiel que l'eau circule dans le réfrigérant en sens contraire du mouvement de l'acide; sans cela le platine, passant brusquement du chaud au froid, est exposé à se rompre.

Le siphon est composé de plusieurs pièces serrées par des brides mobiles, de façon qu'on puisse facilement le démonter pour enlever les croûtes de sulfate de fer qui s'y forment et tendent à l'obstruer. Pour amorcer ce siphon, on ferme le robinet *g* et on ouvre les deux entonnoirs *h*, *i*. On verse de l'acide froid par l'entonnoir *h*, l'air s'échappe par l'autre qui est plus élevé; quand la grande branche est pleine d'acide, on bouche les entonnoirs par deux petits cônes en platine *i*, *h*. Lorsqu'on ouvre le robinet, le contenu de la grande branche, en s'écoulant, détermine une aspiration qui fait monter l'acide de l'alambic dans la petite branche, puis dans la seconde au-dessous du niveau dans la chaudière; dès lors le siphon peut fonctionner.

Les vapeurs d'eau chargées d'acide s'échappent par la cucurbite C et traversent un serpentin réfrigérant D en plomb, où elles se condensent.

La figure 132 représente l'installation d'un alambic de grande dimension, avec les dispositions adoptées par la maison Desmoutis.

Le plus grand diamètre du vase A est 0m,90, son plus petit 0m,80, sa hauteur 0m,50. Toute la partie inférieure, jusqu'à quelques centimètres en dessus du renflement, est d'une seule pièce; le tronc de cône supérieur y est soudé à l'or. Le joint avec le chapiteau est formé de deux collets, serrés par des pinces à vis sur une garniture d'amiante. Le vase porte en haut une deuxième couronne intérieure, formant une gouttière percée d'un grand nombre de petits trous; l'acide à 60° qui arrive par l'entonnoir *a* dans cette gouttière, se divise ainsi et ruisselle le long des parois où il commence à se concentrer.

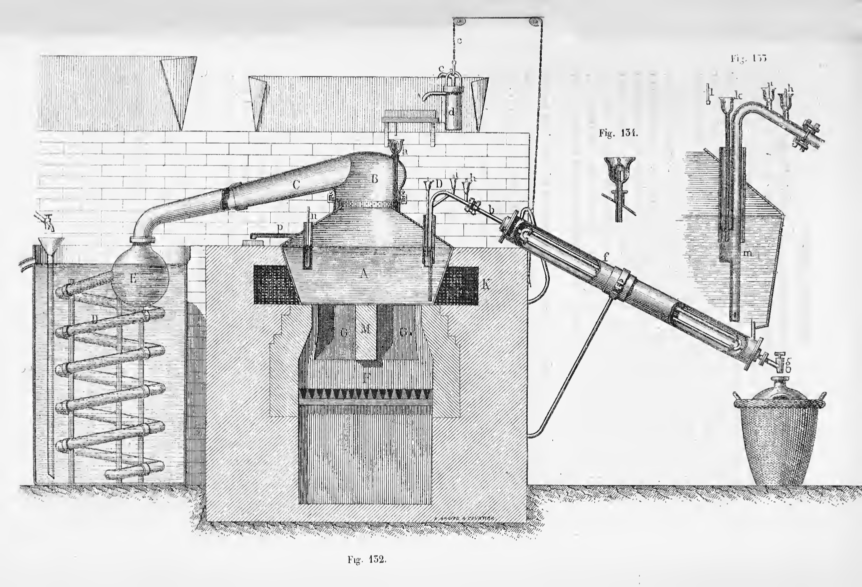


Fig. 132.

Le siphon est muni d'un dispositif qui empêche le niveau du liquide de s'abaisser en dessous du niveau convenable. Dans un renflement *m* de la petite branche descend un petit tube *k* ouvert aux deux extrémités et qui laisse rentrer l'air quand son orifice inférieur est plus haut que le niveau de l'acide. Si l'on veut vider l'alambic on bouche ce tube par le petit cône *l*. Un trop-plein *p* empêche le niveau de s'élever au delà d'une limite convenable; enfin on dispose souvent une tubulure où est un flotteur *n* en platine donnant le degré de l'acide.

Le fond d'un vase de cette dimension ne pourrait supporter, sans se déformer, une aussi grande masse d'acide : on le soutient par une murette M, qui divise en deux le foyer, ce qui a l'inconvénient grave de diminuer la surface la plus utile pour la transmission de la chaleur. Les produits de la combustion montent par les deux rampants GG′ dans le carneau I qui fait le tour de l'alambic, et s'échappent par le carneau K qui les conduit sous les deux dernières chaudières en plomb. Le fond des vases de petite dimension est exposé librement au rayonnement du foyer.

La cucurbite C est réunie au serpentin D par un joint au minium. Pour que les gouttes d'acide bouillant qui se forment dans le col de platine ne corrodent pas rapidement le plomb, on les fait arriver d'abord dans une sphère creuse E qui termine le serpentin et qui est toujours à moitié remplie d'acide.

Quelquefois, pour ralentir les dépôts de sulfate de fer, on suspend dans le vase, par des fils de platine, une capsule de porcelaine où se réunissent les matières en suspension. On arrive ainsi à diminuer le nombre des nettoyages.

Outre l'acide qui passe à l'état de vapeur avec l'eau, il y a toujours des gouttelettes entraînées mécaniquement. La disposition indiquée ci-dessus leur permet d'arriver dans le réservoir des *petites eaux*, ainsi qu'à l'acide provenant de la condensation dans la cucurbite. Les petites eaux ainsi obtenues marquent entre 40 et 45° B. lorsqu'on concentre l'acide entre 65,5 et 65.75 B. (92-94 0/0 50°,40). Cela n'a pas d'inconvénient lorsqu'on trouve facilement à vendre de l'acide à 50 ou 53°; on mélange ces petites eaux avec le surplus d'acide à 62° inutile pour la tour Gay-Lussac, de façon à en abaisser le degré, ou bien on les renvoie dans les chambres par une pompe en plomb, en grès ou en caoutchouc durci.

S'il en est autrement, il peut être utile de diminuer la quantité des petites eaux en employant un alambic à col *redressé*, qui ramène dans le vase distillatoire les petites eaux qui s'y sont condensées et les gouttelettes entraînées. Par contre, le degré des petites eaux est plus faible, et de plus le rendement du vase doit être diminué, et la consommation du combustible un peu augmentée, puisqu'une partie de l'acide doit être distillée deux fois.

Si toute la production d'acide doit être concentrée à 66°, le mieux, pour ne pas trop abaisser le degré de l'acide dans les chambres, est d'envoyer les petites eaux à la tour de Glover; pour certains usages demandant de l'acide plus pur, on concentre de nouveau une partie des petites eaux.

Un alambic des dimensions indiquées ci-dessus pèse environ 40 kilogr., avec ses accessoires; il peut produire 3000 kilogr. d'acide par vingt-quatre heures. Un vase pesant 63 à 65 kil. produit 6000 kil. d'acide par vingt-quatre heures. Il faut compter environ 40 centimes d'entretien et d'amortissement par 100 kilogr. d'acide produit.

Avec l'appareil que nous venons de décrire, on peut faire la concentration de deux façons que nous allons examiner successivement.

Concentration intermittente. Cette méthode n'est guère usitée que pour fournir de l'acide à son maximum de concentration.

Lorsqu'on l'emploie, on remplit le vase aux trois quarts, puis on chauffe graduellement, et l'on continue à distiller jusqu'à ce que les petites eaux marquent le degré convenable (40°-45° pour l'acide à 66° ordinaire, 48°-50° B. pour l'acide à 66° *plein*, 66° pour l'acide dit *pur*).

A ce moment on cesse le feu pendant un moment, on amorce le siphon et on soutire l'acide dans des cruches en grès où il achève de se refroidir, en ayant grand soin de ne pas vider l'alambic au-dessous de la partie protégée par la maçonnerie contre l'action directe du feu, afin de ne pas amener sur le platine très chaud l'acide relativement froid destiné à l'opération suivante : sans cette précaution, une différence brusque de température amènerait un retrait subit dans la paroi et la détériorerait.

Concentration continue. — La méthode continue qui repose sur la différence de densité entre l'acide concentré et l'acide à 60°, est plus rapide et demande moins de combustible, mais par contre on ne peut obtenir que de l'acide à 65°,5 ou 65°,75 au maximum.

On met l'appareil en route comme dans le cas précédent, puis, lorsque la concentration est achevée, on soutire l'acide en même temps qu'on en introduit de neuf d'une façon continue. On doit régler les deux écoulements l'un sur l'autre, de façon à obtenir un degré constant. L'acide concentré occupe constamment le fond de la chaudière, tandis que l'acide neuf s'étale d'abord à la surface, à cause de sa plus faible densité, et s'y concentre.

L'appareil étant bien réglé, les petites eaux marquent un degré constant, généralement 43° à 45° B. Si leur degré baisse, celui de l'acide sortant du siphon baisse aussi très rapidement; il faut alors ou forcer le feu, ou diminuer la vitesse de circulation de l'acide.

Avec la méthode continue, la quantité d'acide concentré obtenue en un temps donné est supérieure d'au moins un cinquième à celle que fournit la méthode intermittente. Celle-ci n'est donc employée que pour la fabrication d'acide extra-concentré. Comme nous savons d'ailleurs que celle-ci exige plus de combustible et entraîne une usure considérable de platine, on conçoit que le prix de vente de produits très concentrés soit beaucoup plus élevé que celui de l'acide ordinaire.

A la sortie du siphon en platine, on fait souvent circuler l'acide dans une batterie de cruches en grès plongées dans de l'eau et réunies par des siphons en verre (fig. 135) où il achève de se refroidir et dépose les impuretés qu'il tient en suspension. Quelquefois il est simplement refroidi dans un serpentin en plomb, mais alors il est moins pur.

L'acide est ensuite versé dans des touries en grès ou en verre contenant environ 110 kilogrammes, fermées par des bouchons de terre cuite qu'on entoure d'argile pâteuse, laquelle est maintenue par une coiffe en toile grossière. Lorsqu'il s'agit

d'acide très concentré, on fait la fermeture avec le même bouchon de terre cuite, recouvert de soufre fondu.

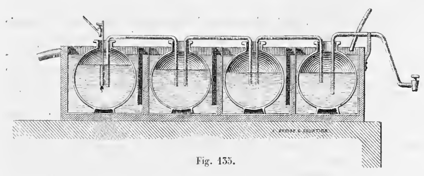


Fig. 135.

Depuis quelques années on emmagasine aussi l'acide concentré dans de grands vases en plomb ou en tôle.

Nouveaux modèles de vases en platine. — Le prix élevé du platine et la concurrence des appareils en verre ont suscité de nombreuses inventions en vue de diminuer le poids du platine dans les appareils distillatoires. Dans ce but on a diminué de plus en plus la hauteur des vases en platine. De la sorte l'acide se trouvant en couche mince bout plus facilement et se concentre rapidement; on évite ainsi les soubresauts violents, ce qui permet de diminuer l'épaisseur des parois; de plus, on peut exposer tout le fond à l'action du feu sans le soutenir par une murette qui diminue la surface de chauffe. On a été amené ainsi, afin d'amincir le plus possible les parois latérales, à ne chauffer que par le fond, dont la surface exposée au rayonnement direct du foyer utilise beaucoup mieux la chaleur que les parois latérales qui sont simplement chauffées par les gaz de la combustion.

On a commencé, dans cet ordre d'idées, par diminuer simplement la hauteur du vase. Naturellement, dans ces appareils de petite capacité, on ne fait la concentration que par circulation continue.

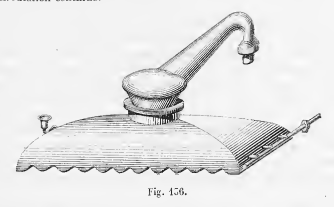


Fig. 136.

La maison Mathey et Ce de Londres construit depuis 1876 des alambics très plats (fig. 136), de forme ovale ou rectangulaire, de façon à utiliser le mieux possible

le rayonnement du foyer. Le fond est ondulé, ce qui le raidit, et facilite l'évaporation en augmentant la surface conductrice en contact avec l'acide (cela ne facilite pas autrement le passage de la chaleur, puisque la projection de la surface de chauffe reste la même). Le col est redressé, comme dans presque tous les appareils anglais, et l'écoulement a lieu par une série de tuyaux de trop-plein. On combine

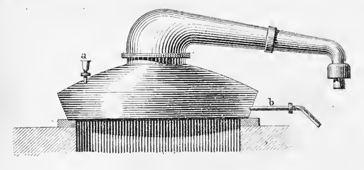


Fig. 137.

souvent avec le vase des bassins d'évaporation en platine, à fond ondulé, recouverts d'un double toit en plomb refroidi par un courant d'eau, qui jouent le rôle de l'appareil à bassine Faure et Kessler.

La maison Desmoutis, Quennessen et Lebrun construit, de son côté, des alambics très plats à circulation continue (fig. 138 et 139), dans lesquels l'évaporation de

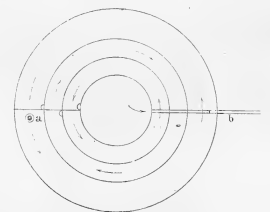


Fig. 138.

l'acide est méthodique. Pour cela le fond est divisé en compartiments par des cloisons concentriques, l'acide pénètre en *a* et circule dans le sens indiqué par les flèches. Parvenu au centre, il sort par le tuyau *b*. L'alambic repose sur un anneau de fonte tourné qui porte sur la maçonnerie du fourneau. Un appareil de $0^m,80$ pesant 25 kilogrammes produit facilement 4500 à 4800 kilogrammes d'acide concentré par jour, avec une dépense de 13 à 15 kilogrammes de houille par 100 kilogrammes d'acide produit.

La même maison construit maintenant des alambics ovales, utilisant encore mieux la chaleur du foyer, puisqu'ils en épousent la forme.

Pour un même poids de platine la production d'acide est presque cinq fois plus considérable qu'avec les anciens appareils. Les petites eaux marquent 5 à 6° seulement.

La marche de la concentration se règle uniquement par l'alimentation.

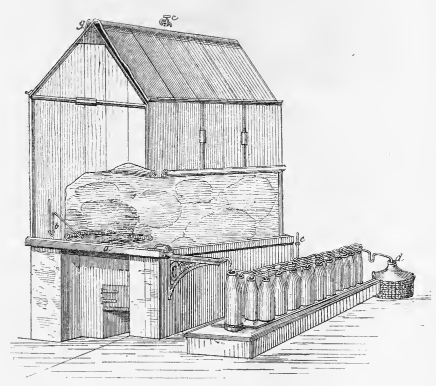


Fig. 159.

Appareils à cuvette. — Les vapeurs qui se dégagent pendant la concentration donnent par leur condensation un acide trop faible pour attaquer le plomb, à moins qu'on ne fabrique de l'acide dit pur. On peut donc conserver le platine pour le fond du vase, sauf à employer du plomb convenablement refroidi pour le reste de l'appareil.

La difficulté qui a dû arrêter longtemps les constructeurs dans cette voie, était le mode de jonction du platine et du plomb, afin d'éviter l'échauffement du plomb au contact du platine. En 1875, MM. Faure et Kessler, fabricants de produits chimiques à Clermont-Ferrand, ont résolu le problème par l'emploi d'un joint hydraulique. La figure 159 représente le premier type construit par ces industriels. La

cuvette *a* en platine est chauffée directement par un foyer de houille, elle est alimentée par un tube en porcelaine plongeant dans le bain d'acide, tandis que l'acide concentré sort continuellement par un trop-plein en platine. Ce tube traverse un

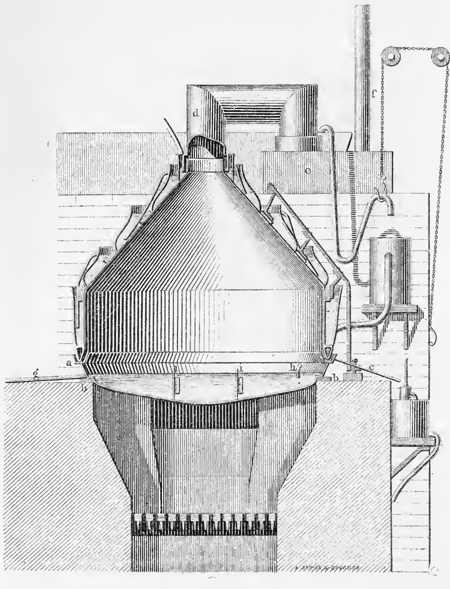


Fig. 140.

réfrigérant et verse l'acide encore chaud dans une série de cruches en grès communiquant par des siphons, où il se clarifie et achève de se refroidir.

La cuvette est enfermée dans une petite chambre en plomb soutenue par une armature métallique extérieure. Le plomb forme dans le bas une petite rigole rem-

plie constamment par les petites eaux, et où plonge le rebord replié de la cuvette de façon à faire joint hydraulique.

Le toit de plomb remplit à la fois le rôle de la panse, du chapiteau, du col et de l'allonge d'un alambic ordinaire. Il est continuellement refroidi par une ablution d'eau qui arrive par le robinet *c* et se déverse par la gouttière longitudinale *g* en plomb.

Pendant son court séjour dans la cuvette, l'acide se concentre à 66°, mais sans avoir le temps de se décolorer aussi complètement que dans les anciens alambics. Les petites eaux marquent environ 26° B.

Ce type primitif a été abandonné, et après divers remaniements de formes, remplacé par l'appareil que représente la figure 140.

La cuvette en platine très mince sur les bords se termine par une rigole *a* qui forme le joint hydraulique, dans lequel est suspendu le chapiteau de plomb. Celui-ci a une forme cylindro-conique, et est formé de plusieurs doubles enveloppes dans lesquelles circule méthodiquement un filet d'eau. La partie plongeant dans le joint a la forme d'un tuyau en V où circule de l'eau.

La cuvette repose sur une couronne en fonte *b b* portant sur la maçonnerie du fourneau.

La cloche en plomb est armée de fer extérieurement; les montants en fer sont munis de pièces calantes, de façon à régler exactement le niveau inférieur de la cloche dans le joint hydraulique.

Il est essentiel que le joint soit clos pour que de fausses rentrées d'air ne viennent pas gêner la condensation des vapeurs, mais il faut cependant qu'il y ait assez de jeu pour que les petites eaux puissent passer et se rendre au tuyau d'évacuation *c*.

Les vapeurs se condensent presque entièrement sur les parois de la cloche ; le surplus s'échappe par un tuyau *s* en plomb assemblé à joint hydraulique avec la cloche qui les conduit à une boîte de condensation *e* immergée dans de l'eau froide, et s'échappent enfin par le tuyau *f*. On se proposait autrefois de les conduire aux chambres, mais ce système a été abandonné.

L'acide arrive d'une façon continue par le tuyau *h* et sort concentré par le trop-plein *g*.

Dans certains appareils, des cloisons *i i* déterminent une circulation méthodique de l'acide.

Pour une production de 3000 kilog. environ on n'emploie d'habitude qu'une cuvette ; mais pour une production supérieure, il vaut mieux en employer deux séparées, l'une à 12 centimètres au-dessus de l'autre, et versant dans la seconde l'acide à demi concentré par un trop-plein en platine. Chacune d'elles a son foyer. Dans la première cloche les petites eaux sont presque de l'eau pure, elles marquent 5° à 10°, dans la seconde 30° à 40°, soit en moyenne 20° à 25°.

Il est essentiel d'employer pour refroidir les cloches de l'eau peu incrustante, car, une fois le plomb couvert d'un dépôt, l'appareil condense mal, la cloche et le tuyau d'évacuation s'échauffent et se détériorent rapidement, et on arrive même à observer l'ébullition et la projection des petites eaux du joint hydraulique, ce qui ruine rapidement le fourneau.

MM. Faure et Kessler ont employé pour leur appareil un réfrigérant spécial représenté par la fig. 142. Cet appareil est construit de telle sorte qu'on puisse

démonter toutes les pièces sans défaire un seul joint, et que l'acide ne rencontre nulle part le plomb à une température supérieure à 100°.

Il se compose d'un cylindre en plomb A, dont la moitié inférieure est retournée en dedans de façon à former un tronçon annulaire B, dont la base *b* est renflée. Sur le fond *c* de ce vase repose une cuvette D en plomb à bords relevés, portant au centre une capsule en porcelaine E, au-dessus de laquelle aboutit le tuyau *aa* en platine qui termine le tropplein de l'appareil de concentration. La branche verticale de ce tuyau s'ouvre en haut dans une petite capsule en platine de façon à donner un dégagement à l'air entraîné qui pourrait gêner l'écoulement de l'acide. Dans la partie cylindrique supérieure se trouve une série de quatre à cinq serpentins en plomb formant un seul tuyau, et traversés de bas en haut par un courant d'eau froide entrant en *c* et sortant en *s*. Tout l'appareil est plongé dans un bac F alimenté par un courant d'eau froide entrant par l'entonnoir *e* et sortant par le tuyau *f*.

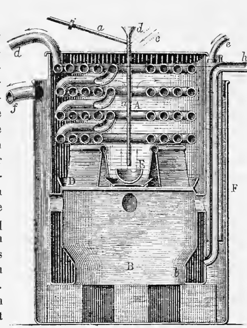


Fig. 141.

L'acide bouillant qui arrive par le tuyau *a* dans l'acide plus froid qui remplit le réfrigérant commence par s'élever, se refroidit au contact des serpentins, redescend le long de la paroi, en suivant la route indiquée par les flèches, arrive dans le double fond, où il circule en couche mince en se refroidissant au contact de l'eau extérieure, et finalement ressort par le tuyau *h*.

Un réfrigérant de ce système de 1 mètre de diamètre sur 1 mètre de hauteur suffit pour refroidir 100 touries d'acide en vingt-quatre heures.

Un appareil à cuvette Faure et Kessler d'un diamètre de $0^m,62$ pèse environ $5^k,60$. Il suffit à une production de 1900 kilog. d'acide. La dépense de charbon est d'environ 16,5 kilogr. pour 100 kilogr. d'acide concentré. Mais dans le compte de la dépense il faut faire entrer en plus la grande quantité d'eau exigée pour le fonctionnement de la cloche en plomb. A cause de la rapidité du passage de l'acide dans la cuvette, l'acide n'a pas le temps de se dépouiller aussi complètement de ses matières organiques que dans les anciens alambics et paraît toujours un peu jaunâtre auprès des produits des anciens appareils.

Il semble que la consommation de charbon est la même avec les différents types nouveaux de vases à concentration. Les petites eaux sont plus faibles dans les alambics plats à cloisons que dans l'appareil à cuvette; toutefois, quand celui-ci est pourvu de cloisons en chicane, on doit arriver à peu près au même résultat.

L'appareil Faure et Kessler peut s'appliquer à la fabrication de l'acide extra-concentré et rendre alors de grands services, puisque la surface de platine exposée à une attaque énergique est réduite au strict minimum.

Procédés divers pour concentrer l'acide sulfurique. — L'usure rapide des appareils en platine, et le prix élevé de ce métal, ainsi que les ennuis et le prix de revient de la concentration dans le verre ont provoqué de nombreuses recherches, pour utiliser d'autres matériaux à cette opération industrielle.

Concentration dans le plomb sous l'action du vide. — En 1844 M. Kuhlmann a proposé la distillation dans le vide : l'acide à 66° bout à 190 ou 195° sous une pression de 0m,03 à 0m,04 de mercure et, croyait l'auteur, n'attaque sensiblement le plomb qu'à 200 ou 250°. On a donc essayé de le concentrer dans le plomb ; mais les essais faits par Kuhlmann furent rapidement abandonnés. En 1860 M. Kessler breveta un appareil basé sur le même principe. Chaque vase de plomb était protégé contre la déformation par une enveloppe de fonte où l'on faisait le vide également. Un appareil de ce genre monté à Hautmont fut abandonné par suite de l'attaque du plomb. Ces essais furent repris ensuite en 1872 par M de Hemptinne. L'acide chauffé à 190° d'abord est introduit dans une chaudière en plomb très épais remplie de sphères en matériaux inattaquables pour empêcher l'écrasement sous l'action de la pression atmosphérique. On fait le vide par la condensation de la vapeur d'eau dans une chaudière en tôle. On reconnaît que l'acide est concentré quand, le manomètre indiquant une dépression de 0m,71 à 0m,72 de mercure, la température de l'acide marque 200 à 205°. On laisse alors rentrer l'air, ensuite le liquide est décanté par un siphon refroidi sur un filtre en sable et amiante.

Cet appareil ainsi que tous les précédents ont été abandonnés presque de suite à cause de l'attaque énergique du plomb vers la fin de l'opération. A 200 ou 205° l'acide sulfurique à 66°B se sature de sulfate de plomb et le laisse cristalliser abondamment lorsqu'il se refroidit ; il devient alors trouble et laiteux. Ce dépôt est en outre diversement coloré par les impuretés de l'acide. Il faut donc des clarifications et des filtrations très ennuyeuses. De plus, la dépense de combustible pour l'entretien du vide, la lenteur forcée de la transmission de la chaleur à travers la fonte ou le plomb (qui sans cela pourrait fondre), la crainte d'une rupture accidentelle et les complications de l'installation constituent autant d'impedimenta qui doivent largement compenser les frais d'installation des concentrations ordinaires.

Concentration dans le plomb avec injection d'air. — M. Stoddart a proposé de concentrer l'acide en le chauffant dans le plomb et y injectant un courant d'air. D'après lui on obtiendrait alors de l'acide à 60° en ne chauffant qu'à 150°, et de l'acide à 66°B en n'atteignant que 260°. Outre que le plomb serait rapidement dissous à cette température, l'air injecté ne peut rien faire pour augmenter la tension de la vapeur à une température donnée relativement à celle de l'acide sulfurique et pour *sécher* en quelque sorte l'acide, comme devait le penser l'auteur. Le seul effet qu'il pourrait produire serait de refroidir inutilement le bain et d'entraîner mécaniquement une quantité notable d'acide.

Concentration dans la fonte. — M. Seckendorf a essayé de distiller l'acide dans des cornues en fonte, après l'avoir empâté dans du plâtre, du sable, ou du sulfate de plomb. Les premières parties trop aqueuses étaient envoyées aux chambres, et on ne recueillait que les parties suivantes. Cet appareil n'a pas donné de bons résultats. La fonte devait être attaquée très rapidement par l'acide bouillant et ses vapeurs. M. Roder n'a pas plus réussi avec des cornues en fonte émaillée.

Concentration dans la porcelaine. — MM. Faure et Kessler ont essayé d'employer pour leur appareil des cuvettes en porcelaine où se faisait d'abord la concentration à 62°, puis de les recouvrir d'une chambre en plomb pour arriver à 66°. On devait obtenir ainsi un acide très peu plombifère, mais outre la fragilité de cet appareil, l'utilisation du combustible y était très mauvaise.

Tour de Nobel. — M. Nobel a breveté l'appareil suivant : une tour formée de tronçons en fonte A porte, sur des saillies de même métal *b*, des cuvettes en grès, en verre ou en porcelaine *c* (fig. 142), disposées en cascades et sur lesquelles coule l'acide à concentrer. Pour éviter que cet acide rejaillisse sur la fonte en tombant d'une cuvette sur l'autre, on le fait couler le long de baguettes en verre *d*, et finalement il sert concentré par le tuyau *i* en platine qui le conduit au refrigérant. Les vapeurs acides sortent par l'orifice *n* en bas de la tour. La tour est chauffée extérieurement par un gazogène : comme le métal chaud n'est pas attaqué par les vapeurs acides, mais seulement par l'acide liquide, cette disposition empêchant les condensations évite l'usure de la tour.

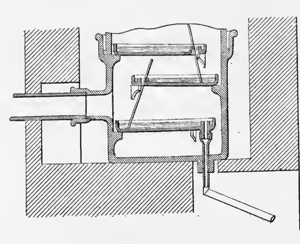


Fig. 142.

L'utilisation de la chaleur doit être bien mauvaise dans un tel appareil et le degré des petites caux très élevé. Nous ne connaissons pas encore d'usines l'ayant adopté.

Tour de Gossage. — M. Gossage a proposé de construire pour la concentration à 66 degrés un appareil analogue à la tour de Gay-Lussac, où l'on envoyait de l'air chaud en sens inverse du mouvement de l'acide circulant sur des pierres siliceuses. On obtient en réalité ainsi de l'acide à 66 degrés à une température relativement basse ; mais outre que l'attaque du plomb est très énergique, on perd trop d'acide par entraînement.

L'emploi de la vapeur surchauffée proposé par M. de Hemptinne ne fournirait probablement pas de résultats plus satisfaisants.

DENSITÉS DES MÉLANGES D'ACIDE SULFURIQUE ET D'EAU.

Il est souvent utile de connaître les proportions relatives d'acide et d'eau contenues dans un mélange. L'emploi de l'aréomètre fournit à ce sujet des indications utiles.

Correspondance de divers aréomètres. — L'aréomètre le plus employé est le pèse-sels de Baumé, dont la graduation est empirique. On trouvera dans tous les traités de physique le procédé employé pour le graduer. Il marque 66 degrés dans l'acide sulfurique concentré par une ébullition prolongée pur dont la densité à 15°C est 1,8427 (Gay-Lussac). Gay-Lussac a rédigé une table de correspondance des degrés de l'aréomètre avec les densités de 5 en 5 degrés; M. Collardeau a interpolé les valeurs intermédiaires contenues dans le tableau suivant au moyen de la formule $s = \frac{144.3}{144.3-n}$ (1).

Il peut être utile de donner la correspondance de quelques autres aréomètres avec l'aréomètre Baumé et la densité et de faire connaître leur formule :

(*a*) L'aréomètre centigrade de Gay-Lussac . . . . $d = \frac{100}{100+n}$

+ pour les liquides plus légers que l'eau, — pour les liquides plus lourds.

(*b*) L'aréomètre de Brix adopté par le gouvernement prussien. . $d = \frac{400}{400-n}$

(*c*) L'aréomètre de Twaddle usité en Angleterre. . . . . $d = \frac{n+200}{200}$

(*d*) L'aréomètre officiel hollandais. . . . . $d = \frac{144}{144-n}$

1. Si l'on appelle a le module de l'instrument, c'est-à-dire le volume d'eau déplacé par lui, le volume de 1 degré étant pris comme unité, le volume déplacé d'un liquide de densité d ser $\frac{a}{d}$. il y aura n degrés entre les 2 points d'affleurement; donc $n = a - \frac{a}{d}$ $a = \frac{n\ d}{d-1}$ $d = \frac{a}{a-n}$

Dans le cas actuel, l'aréomètre marquant 66° dans un liquide de densité 1,8427 il en résulte $a = 144,3$, d'où $d = \frac{144.3}{144,3-n}$

CORRESPONDANCE DES DENSITÉS AVEC LES DEGRÉS DES ARÉOMÈTRES LES PLUS USITÉS

Degré de l'instrument.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.					Degré de l'instrument.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.				
	Aréom. centigrade Gay-Lussac à 15°.	Aréom. Brix à 15°.	Aréom. Twaddle.	Aréom. Baumé.			Aréom. centigrade Gay-Lussac à 15°.	Aréom. Brix à 15°.	Aréom. Twaddle	Aréom. Baumé	
				d'après Gerlach à 17°,5	d'après Gay-Lussac à 15°.					d'après Gerlach à 17°,5	d'après Gay-Lussac à 15°.
0	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	44	1,7857	1,1236	1,220	1,4281	1,4386
1	1,0101	1,0025	1,0050	1,0068	1,0069	45	1,8182	1,1268	1,225	1,4421	1,4531
2	1,0204	1,0050	1,010	1,0138	1,0140	46	1,8519	1,1299	1,230	1,4564	1,4678
3	1;0309	1,0076	1.015	1,0208	1,0212	47	1,8868	1,1331	1,235	1,4710	1,4828
4	1,0417	1,0101	1,020	1,0280	1,0285	48	1,9231	1,1364	1,240	1,4860	1,4984
5	1,0526	1,0127	1,025	1,0353	1,0358	49	1,9608	1,1396	1,245	1,5012	1,5141
6	1.0638	1,0152	1,030	1,0426	1,0434	50	1,2000	1,1429	1,250	1,5167	1,5301
7	1,0753	1,0178	1,035	1,0501	1,0509	51	»	1,1451	1,255	1,5325	1,5466
8	1,0870	1,0204	1,040	1,0576	1,0587	52	»	1,1494	1,260	1,5487	1,5633
9	1,0989	1,0230	1,045	1,0653	1,0665	53	»	1,1527	1,265	1,5652	1,5804
10	1.1111	1,0256	1,050	1,0731	1,0744	54	»	1,1561	1,270	1,5820	1,5978
11	1,1236	1,0283	1,055	1,0810	1,0825	55	»	1,1594	1,275	1,5993	1,6158
12	1,1364	1,0309	1,060	1,0890	1,0907	56	»	1,1628	1,280	1,6169	1,6342
13	1,1494	1,0336	1,065	1,0972	1,0990	57	»	1,1662	1,285	1,6349	1,6529
14	1,1628	1,0363	1,070	1,1054	1,1074	58	»	1,1696	1,290	1,6533	1,6720
15	1,1765	1,0390	1,075	1,1138	1,1160	59	»	1,1730	1,295	1,6721	1,6916
16	1,1905	1,0417	1,080	1,1224	1,1247	60	»	1,1765	1,300	1,6914	1,7116
17	1,2048	1,0444	1,085	1,1310	1,1335	61	»	1,1799	1,305	1,7111	1,7322
18	1,2195	1:0471	1,090	1,1398	1,1425	62	»	1,1834	1,310	1,7313	1,7532
19	1,2346	1,0499	1.095	1,1487	1,1516	63	»	1,1869	1,315	1,7520	1,7748
20	1,2500	1,0526	1,100	1,1578	1,1608	64	»	1,1905	1,320	1,7731	1,7969
21	1;2658	1,0554	1,105	1,1670	1,1702	65	»	1,1940	1,325	1,7948	1,8195
22	1,2821	1,0582	1,110	1,1765	1,1798	66	»	1,1976	1.330	1,8171	1,8427
23	1,2987	1,0610	1,115	1,1858	1,1896	67	»	1,2012	1,335	1,8398	1,8667
24	1,3158	1,0638	1,120	1,1955	1,1994	68	»	1,2048	1,340	1,8632	1,8712
25	1,3333	1,0667	1,125	1,2053	1,2095	69	»	1,2085	1,345	1,8871	1,9165
26	1,3514	1,0695	1,130	1,2153	1,2198	70	»	1,2121	1,350	1,9117	1,9421
27	1,3699	1,0724	1,135	1,2254	1,2301	71	»	1,2158	1,355	1,9370	1,9686
28	1,3889	1,0753	1,140	1,2357	1,2407	72	»	1,2195	1,360	1,9629	1,9958
29	1,4085	1,0782	1,145	1,2462	1,2515	73	»	1,2232	1,365	1,9825	2,0238
30	1,4286	1,0811	1,150	1,2569	1,2624	74	»	1,2270	1,370	2,0167	»
31	1,4493	1,0840	1,155	1,2677	1,2736	75	»	1,2308	1,375	»	»
32	1,4706	1,0870	1,160	1,2788	1,2849	76	»	1,2346	1,380	»	»
33	1,4925	1,0899	1,165	1,2901	1,2965	77	»	1,2384	1,385	»	»
34	1,5152	1,0929	1,170	1,3015	1,3082	78	»	1,2422	1,390	»	»
35	1,5385	1,0959	1,175	1,3131	1,3202	79	»	1,2461	1,395	»	»
36	1,5625	1,0989	1,180	1,3250	1,3324	80	»	1,2500	1,400	»	»
37	1,5873	1,1019	1,185	1,3370	1,3447	81	»	1,2539	1,405	»	»
38	1,6179	1,1050	1,190	1,3494	1,3574	82	»	1,2579	1,410	»	»
39	1,6393	1,1080	1,195	1,3619	1,3703	83	»	1,2618	1,415	»	»
40	1,6667	1,1111	1,200	1,3746	1,3834	84	»	1,2658	1,420	»	»
41	1,6949	1,1142	1,205	1,3876	1,3968	85	»	1,2698	1,425	»	»
42	1,7241	1,1173	1,210	1,4009	1,4105	86	»	1,2739	1,430	»	»
43	1,7544	1,1204	1,215	1,4143	1,4244	87	»	1,2780	1,435	»	»

Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.		Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.		Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.		Degré de l'aréomètre.	DENSITÉ CORRESPONDANTE.	
	Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.		Aréom. de Brix à 15°.	Aréomètre de Twaddle.
88	1,2821	1,440	117	1,4134	1,585	146	1,5748	1,730	175	1,7778	1,875
89	1,2862	1,445	118	1,4184	1,590	147	1,5810	1,735	176	1,7857	1,880
90	1,2903	1,450	119	1,4235	1,595	148	1,5873	1,740	177	1,7937	1,885
91	1,2945	1,455	120	1,4286	1,600	149	1,5936	1,745	178	1,8018	1,890
92	1,2987	1,460	121	1,4337	1,605	150	1,6000	1,750	179	1,8100	1,895
93	1,3020	1,465	122	1,4388	1,610	151	1,6064	1,755	180	1,8182	1,900
94	1,3072	1,470	123	1,4440	1,615	152	1,6129	1,760	181	1,8265	1,905
95	1,3115	1,475	124	1,4493	1,620	153	1.6194	1,765	182	1,8349	1,910
96	1,3158	1,480	125	1,4545	1,625	154	1,6260	1,770	183	1,8433	1,915
97	1,3201	1,485	126	1,4599	1,630	155	1,6326	1,775	184	1,8519	1,920
98	1,3245	1,490	127	1,4652	1,635	156	1,6393	1,780	185	1,8605	1,925
99	1,3289	1,495	128	1,4706	1,640	157	1,6461	1,785	186	1,8692	1,930
100	1,3333	1,500	129	1,4760	1,645	158	1,6529	1,790	187	1,8779	1,935
101	1,3378	1,505	130	1,4815	1,650	159	1,6598	1,795	188	1,8868	1,940
102	1,3423	1,510	131	1,4870	1,655	160	1,6667	1,800	189	1,8957	1,945
103	1,3468	1,515	132	1,4925	1,660	161	1,6736	1,805	190	1,9048	1,950
104	1,3514	1,520	133	1,4981	1,665	162	1,6807	1,810	191	1,9139	1,955
105	1,3559	1,525	134	1,5038	1,670	163	1,6878	1,815	192	1,9231	1,960
106	1,3605	1,530	135	1,5094	1,675	164	1,6949	1,820	193	1,9324	1,965
107	1,3652	1,535	136	1,5152	1,680	165	1,7021	1,825	194	1,9417	1,970
108	1,3699	1,540	137	1,5209	1,685	166	1,7094	1,830	195	1,9512	1,975
109	1,3746	1,545	138	1,5267	1,690	167	1,7167	1,835	196	1,9608	1,980
110	1,3793	1,550	139	1,5326	1,695	168	1,7241	1,840	197	1,9704	1,985
111	1,3841	1,555	140	1,5385	1,700	169	1,7316	1,845	198	1,9802	1,990
112	1,3889	1,560	141	1,5444	1,705	170	1,7351	1,850	199	1,9900	1,995
113	1,3937	1,565	142	1,5504	1,710	171	1,7467	1,855	200	2,0000	2,000
114	1,3986	1,570	143	1,5564	1,715	172	1,7544	1,860			
115	1,4035	1,575	144	1,5625	1,720	173	1,7621	1,865			
116	1,4085	1,580	145	1,5686	1,725	174	1,7699	1,870			

La densité des liquides variant avec la température, les aréomètres ne fournissent d'indications exactes qu'à la température pour laquelle ils ont été construits. Pour l'aréomètre Baumé, il faut corriger les indications de $\frac{1}{20}$ de degré environ pour chaque variation de 1 degré de température.

Le tableau suivant donne le volume ramené à 15° de 100 litres d'acide sulfurique contenus dans un réservoir en plomb aux températures comprises entre 0° et 120°, et la densité corrigée et ramenée à 15° centigrades.

Température.	Volume ramené à 15° C.	DENSITÉ A 15° DE L'ACIDE SULFURIQUE, MARQUANT LES DEGRÉS B CI-DESSOUS								
		50°	52°	54°	56°	58°	60°	62°	64°	66°
0	100.810	1,5178	1,5498	1,5740	1,6211	1,6586	1,6977	1,7391	1,7825	1,8279
15	100,000	1,5301	1,5633	1,5978	1,6342	1,6720	1,7116	1,7532	1,7969	1,8427
30	99,105	1,5454	1,5789	1,6138	1,6505	1,6887	1,7287	1,7707	1,8146	
45	98,418	1,5591	1,5930	1,6280	1,6652	1,7038	1,7441	1,7865	1,8310	
60	97,588	1,5729	1,6070	1,6423	1,6799	1,7187	1,7595	1,8022		
75	96,888	1,5867	1,6211	1,6568	1,6946	1,7338	1,7749	1,8280		
90	96,137	1,6005	1,6352	1,6703	1,7093	1,7489	1,7905	1,8380		
105	95,400	1,6142	1,6492	1,6857	1,7241	1,7639	1,8057			
120	94,768	1,6280	1,6673	1,7000	1,7398	1,7790	1,8211			

Le tableau suivant dressé par M. Bineau donne la richesse en acide monohydraté et en acide anhydre des solutions aqueuses d'acide sulfurique à 0° et à 15° centigrades.

DEGRES de L'ARÉOMÈTRE.	DENSITÉS.	LA TEMPÉRATURE ÉTANT 0°		LA TEMPÉRATURE ÉTANT 15°.	
		Acide monohydraté ponr 100.	Acide anhydre pour 100.	Acide monohydraté pour 100.	Acide anhydre pour 100.
5°,0	1,060	5,1	4,2	5,4	4,5
10 ,0	1,075	10,3	8,4	10,9	8,9
15 ,0	1,116	15,5	12,7	16,3	13,3
20 ,9	1,161	21,2	17,3	24,4	18,3
25 ,0	1,209	27,2	22,2	28,3	23,1
30 ,0	1,262	33,6	27,4	34,8	28,4
33 ,0	1,296	37,6	30,7	38,9	31,8
35 ,0	1,320	40,4	33,0	41,6	34,0
36 ,0	1,332	41,7	34,1	43,0	35,1
37 ,0	1,345	43,1	35,2	44,3	36,2
38 ,0	1,357	44,5	36,3	45,5	37,3
39 ,0	1,370	45,9	37,5	46,9	38,3
40 ,0	1,383	47,3	38,6	48,4	39,5
41 ,0	1,397	48,7	39,7	49,9	40,7
42 ,0	1,410	50,0	40,8	51,2	41,8
43 ,0	1,424	51,4	41,9	52,5	42,9
44 ,0	1,438	52,8	43,1	54,0	44,1
45 ,0	1,453	54,3	44,3	55,4	45,2
46 ,0	1,468	55.7	45,5	56,9	46,4
47 ,0	1,483	57,1	46,6	58,2	47,5
48 ,0	1,498	58,5	47.8	59,6	48,7
49 ,0	1,514	60,0	49,0	61,1	50,0
50 ,0	1,530	61,4	50,1	62,6	51,1
51 ,0	1,546	62,9	51,3	63,9	52,2
52 ,0	1,563	64,4	52,6	65,4	53,4
53 ,0	1,580	65,9	53,8	66,9	54,6
54 ,0	1,597	67,4	55,0	68,4	55,8
55 ,0	1,615	68,9	56,2	70,0	57,1
56 ,0	1,634	70,5	57,5	71,6	58,4
57 ,0	1,652	72,1	58,8	73,2	59,7
58 ,0	1,671	73,6	60,1	74,7	61,0
59 ,0	1,691	75,2	61,4	76,3	62,3
60 ,0	1,711	76,9	62,8	78,0	63,6
61 ,0	1,732	78,6	64,2	79,8	65,1
62 ,0	1,753	80,4	65,7	81,7	66,7
63 ,0	1,774	82,4	67,2	83,9	68,5
64 ,0	1,796	84,6	69,0	86,3	70,4
65 ,0	1,819	87,4	71,3	89,5	73,0
66 ,0	1,842	91,3	74,5	100,0	81,6
66 ,6	1,857	100,0	81,6	»	»

La table de Bineau montre que, dans le voisinage du maximum de concentration, une variation faible dans la densité correspond à une différence très sensible dans la richesse de l'acide en acide réel. Si l'on joint à cela que les impuretés qui peuvent se trouver dans l'acide, acide sulfureux, acide nitreux, sulfate de plomb, de fer, etc., déterminent de petites variations dans la densité, on voit que les indications des aréomètres donnent des renseignements erronés lorsqu'il s'agit de déterminer la composition d'un acide très concentré. Il est nécessaire de faire un essai acidimétrique pour obtenir des indications exactes.

La table suivante dressée par M. Anthon peut être également utile à consulter. La première colonne *a* indique la quantité d'acide sulfurique à 66° à ajouter à 100 parties d'eau à 15° pour obtenir un acide de la densité indiquée dans la colonne *b*.

TABLE D'ANTHON

a	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*	*a*	*b*
1	1,009	85	1,357	250	1,630	430	1,743
2	1,015	90	1,372	260	1,640	440	1,746
5	1,035	95	1,386	270	1,649	450	1,750
10	1.060	100	1,398	280	1,658	460	1,754
15	1,090	110	1,420	290	1,667	470	1,757
20	1,113	120	1,438	300	1,678	480	1,760
25	1,140	130	1,456	310	1,689	490	1,763
30	1,165	140	1,473	320	1,700	500	1,766
35	1,187	150	1.490	330	1,705	510	1,768
40	1,210	160	1,510	340	1,710	520	1,770
45	1,229	170	1,530	350	1,714	530	1,772
50	1,248	180	1,543	360	1,719	540	1,774
55	1,265	190	1,556	370	1,723	560	1,776
60	1,280	200	1,568	380	1,727	570	1,777
65	1,297	210	1,580	390	1,730	580	1,778
70	1,312	220	1,593	400	1,733	590	1,780
75	1,326	250	1,606	410	1,737	600	1,782
80	1,340	240	1,620	420	1,740		

EMBALLAGE ET TRANSPORT DE L'ACIDE.

L'acide sulfurique est habituellement livré au commerce dans des touries en verre ou en grès de 55 à 60 litres de capacité, emballées avec du foin dans des paniers en osier. Les touries sont closes avec des bouchons en verre ou en grès que l'on garnit de glaise et que l'on recouvre d'une coiffe en toile grossière. Quand on expédie l'acide extraconcentré, on lute le bouchon avec du soufre fondu. Il est prudent de goudronner le fond des paniers, pour leur assurer une plus longue durée, et pour les protéger un peu contre l'humidité du sol ou l'acide qui peut les brûler dans le cas où quelque tourie voisine se brise.

En Angleterre, on emploie souvent, à la place des paniers, des caisses en bois rondes, cerclées comme un tonneau, et recouvertes d'un couvercle en bois qui laisse

dépasser seulement le col de 3 ou 4 centimètres. Cette disposition permet de *gerber* les touries, ce qui économise beaucoup de place. On emploie aussi des paniers métalliques fortement goudronnés.

Cet emballage représente une forte dépense, d'autant que les paniers supportent rarement plusieurs voyages en chemin de fer. De plus les touries et leur emballage constituent un *poids mort* considérable : aussi les acheteurs éloignés des lieux de production ont-ils souvent intérêt à recevoir de l'acide concentré à 60° et même à 66° plutôt que de l'acide des chambres, afin d'économiser les frais de transport relatifs à l'eau contenue dans l'acide étendu et l'emballage supplémentaire que le volume de cette eau nécessite.

Lorsqu'on a à expédier souvent de grandes quantités d'acide aux mêmes acheteurs, et que ceux-ci peuvent l'emmagasiner en *vrac*, on trouve avantage à employer pour le transport de grands *bacs-citernes* métalliques.

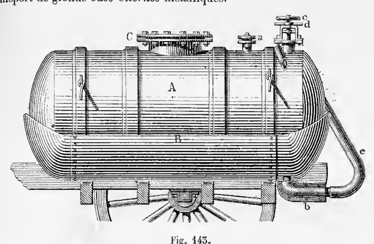


Fig. 143.

La figure 143 représente un bac-citerne A en plomb épais de 5 à 6 millimètres cerclé en fer. Afin de donner plus de résistance au plomb, on y allie environ 1 pour 100 d'antimoine.

Les cercles de fer sont recouverts d'une bande de plomb soudée au bac de façon à le relier aux cercles. Pour que le dessous ne se déforme pas, le bac est scellé au plâtre dans une gouttière B en tôle, dont les deux extrémités se relèvent afin d'empêcher le déplacement longitudinal du bac dans son enveloppe par suite des cahots du véhicule. Le tout repose sur le truc par l'intermédiaire de tampons en caoutchouc qui amortissent un peu les chocs.

La tubulure *a* sert au remplissage pendant les voyages ; elle est close par un joint plein. Le trou d'homme C permet aux ouvriers de pénétrer pour les réparations. Le bac se vide par une tubulure *b* partant du fond et traversant la gouttière de tôle ; cette tubulure est consolidée par une garniture de cuivre rouge en deux pièces. Elle est fermée par un tampon en alliage dur, qui repose sur une matrice de même métal, et est commandée (au moyen du volant *c*) par une tige filetée en fer, plombée dans la partie intérieure au bac. Pendant les voyages, le serrage du tampon est maintenu par la clef *s*.

Quand on livre de l'acide à 53°, on vide le bac avec un tuyau en caoutchouc (*en para pur*), que l'on relève d'habitude pendant le transport pour éviter la chute de l'acide fuyant par le tampon. Mais quand il s'agit d'acide à 62° ou 66° le caoutchouc est trop rapidement altéré pour être employé; on ferme la tubulure *b* par un joint plein pour le voyage et on rapporte au lieu d'arrivée un tuyau en plomb.

On peut transporter ainsi environ 4000 kilogrammes d'acide à la fois, ce qui économise les frais d'emballage.

Des citernes semblables, contenant 7 tonnes, montées sur des plates-formes de wagons, permettent d'expédier l'acide par chemin de fer. La vidange se fait alors au moyen d'un tube en plomb partant du fond et dans lequel on refoule l'acide en injectant de l'air comprimé au moyen d'une petite pompe à main. Afin de pouvoir vider complètement la citerne, on fait descendre le tuyau dans un pot en plomb de deux ou trois litres qui est rapporté au fond de la citerne.

Malgré les soins apportés à la construction de ces réservoirs, ils exigent de fréquentes réparations : le plomb se déchire sous l'effet des cahots de la voiture ou des chocs violents inévitables dans les manœuvres de gare. De plus, l'enveloppe en plomb et ses accessoires constituent un poids mort très considérable. Aussi emploie-t-on souvent d'autres métaux pour la construction de ces citernes. Quelques usines d'Allemagne et d'Angleterre expédient l'acide dans des tonneaux de cuivre, mais on peut aussi bien employer la tôle qui n'est pas attaquée dès que l'acide marque de 52 à 53°B, même lorsqu'il est encore tiède.

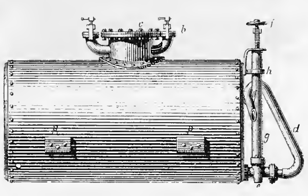


Fig. 144.

La figure 144 représente un réservoir de ce genre destiné à être transporté sur une voiture ordinaire : il est fixé par les pattes *p*, *p* sur les longerons. Le trou d'homme *c* en fonte porte deux tubulures, l'une *a* servant pour le remplissage, l'autre *b*, munie d'un robinet, servant à laisser rentrer l'air quand on vide le bac. La vidange se fait par le caoutchouc *s*, et l'obturation par un tampon en alliage dur, qui ferme la vanne *e* et est commandé par une tige filetée et le volant. La tige filetée garnie de plomb dans sa partie lisse est enfermée dans une gaîne en cuivre rouge *g* s'élevant un peu plus haut que le bac pour que l'acide ne puisse s'en échapper quand on ouvre le tampon. A ce moment l'acide est projeté dans cette gaîne; afin qu'il ne puisse en rejaillir sur les ouvriers, on fixe sur la bride *h* une lame de caoutchouc dans laquelle la tige passe à frottement et qui suffit pour retenir les projections.

Des bacs semblables, mais plus grands sont montés sur des plates-formes de wagons; on les vide, comme nous avons vu ci-dessus, par l'air comprimé.

Pour la conservation des bacs en tôle, il est essentiel de les tenir fermés quand on les a vidés, afin que l'acide, en absorbant l'humidité de l'air, ne se dilue pas au point où il attaque le fer. Il faut veiller à matter et boucher les fuites dès qu'il s'en produit.

Pour transporter l'acide sulfurique en vrac dans les bateaux circulant sur les canaux, M. Kuhlmann fils a été amené à adopter une construction particulière, destinée à assurer la stabilité du navire. Si en effet on conserve la section sensiblement rectangulaire des chalands ordinaires, et si la surface du liquide est libre, on verra facilement que le centre de gravité du liquide, déplacé par l'inclinaison du bateau, se portera à droite si le bateau, par une cause quelconque, incline vers la droite; et que par suite le bateau est moins stable avec un chargement liquide qu'avec un lest de matériaux solides arrimés de façon à ne pouvoir se déplacer. On atteint au contraire le but en adoptant la disposition représentée fig. 145 dans laquelle, la section du bateau étant sensiblement celle d'un rectangle, la section du réservoir est trapézoïdale, de telle sorte qu'il existe de chaque côté une poche d'air triangulaire. Le centre de gravité du liquide se trouve, il est vrai, relevé par ce mode de construction; mais si l'on imagine un déplacement du plan moyen du bateau on voit de suite que le déplacement du centre de gravité est moindre pour la même inclinaison, tandis que la position du centre de poussée reste la même, puisqu'elle ne dépend que de la forme extérieure; par suite la stabilité est plus grande.

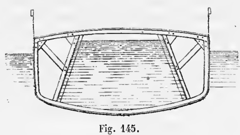


Fig. 145.

RENDEMENTS DE LA FABRICATION.

Les renseignements fournis par les industriels au sujet du rendement des matières premières sont assez peu concordants parce que, d'une part, la disposition et le type des appareils employés influe autant que la nature des matières premières sur les résultats obtenus, et que, d'autre part, on peut avec le même appareil atteindre des rendements différents suivant la quantité de nitrate que l'on dépense.

Dépense de nitrate de soude. — Au sujet de cette matière première, il est clair qu'on doit trouver une différence sensible suivant qu'on emploie ou non un condenseur pour retenir les produits nitreux en queue des chambres.

Dans les usines qui travaillent encore au soufre, la dépense en nitrate varie de 6 à 9 parties pour 100 de soufre brûlé quand il n'y a pas de condensation, et de 3 à 4 quand il y en a une.

Si l'on travaille avec les pyrites, la dépense est généralement plus forte, parce que

les vapeurs nitreuses se trouvent étendues dans une plus grande masse de gaz à production égale. Si l'on travaille sans condenser les produits nitreux, il faut compter sur une dépense de 10 à 14 pour 100 de soufre mis en œuvre : elle est naturellement d'autant plus forte que le minerai est plus pauvre, puisque les gaz actifs se trouvent d'autant plus étendus que le minerai est plus difficile à griller, ainsi que nous l'avons vu.

Si l'on travaille avec de bons condenseurs, on abaisse facilement la dépense à 3 ou 5 pour 100 de soufre, et même avec des fours convenables et une bonne installation on peut descendre à 2 pour 100. En moyenne, il faut compter 3 pour 100 dans une usine bien dirigée. L'emploi de la tour de Glover, permettant de rendre à la circulation l'acide nitreux qui existe toujours en petite quantité dans l'acide des chambres, abaisse souvent la dépense. Enfin en hiver on emploie généralement un peu moins de nitrate qu'en été.

La présence de quantités notables d'arsenic dans les pyrites augmente, comme nous l'avons vu, un peu la consommation de nitrate, car l'oxydation de l'acide arsénieux dans la tour de Gay-Lussac détermine la production de bioxyde d'azote dont une partie sort avant d'avoir eu le temps de repasser à l'état d'acide nitreux dans la colonne de condensation.

Rendement du soufre en acide sulfurique.

Théoriquement 100 parties de soufre devraient donner 306,25 parties d'acide sulfurique monohydraté. Pratiquement on n'atteint jamais ce résultat.

Soufre brut. Avec le soufre brut, lorsque les chambres sont bien disposées et que la marche de la fabrication est surveillée avec toute l'attention voulue, on peut atteindre un rendement de 300 pour 100. Jamais on ne doit descendre en dessous de 290 pour 100. En général, on obtient un rendement de 290 à 300 pour 100, qui en moyenne doit s'évaluer à 295 ou 296.

Du reste, les indications fournies par les usines reposent souvent sur des bases différentes. Dans les unes on tient compte du soufre mis en œuvre, dans les autres du soufre réellement brûlé, c'est-à-dire qu'on défalque du poids livré à l'atelier des fours le poids des résidus : il en résulte une différence notable, puisque le poids du résidu correspond à un poids triple d'acide sulfurique.

Soufre de pyrites. Ici l'incertitude est encore plus grande, car le plus souvent on ne détermine pas la quantité de soufre utilisable, c'est-à-dire la différence entre le soufre total contenu dans le minerai et celui qui reste dans les résidus. Or nous avons vu que d'un type de fours à l'autre, d'un minerai à l'autre, il peut y avoir des différences très considérables sous ce rapport.

Dans la fabrication avec les pyrites, on est dans des conditions plus défavorables qu'avec le soufre brut. Nous rappellerons les causes qui déterminent cette différence de rendement :

En première ligne, l'irrégularité du dégagement de l'acide sulfureux et des vapeurs nitreuses ;

En seconde ligne, la masse plus considérable de gaz inertes qui accompagnent le mélange actif d'acide sulfureux, d'oxygène et de vapeurs nitreuses. Toutefois, depuis

l'amélioration des appareils de combustion et l'introduction des tours de Glover et de Gay-Lussac, les rendements se sont améliorés.

Le traité de chimie technologique de Knapp fournit à ce sujet les renseignements suivants, relatifs aux rendements de quelques usines belges en 1855 et 1871.

	Consommation de nitrate en 1871 pour 100 de soufre brûlé.	Rendement en 1855	Rendement en 1870-1871.	Augmentation	Produit, le rendement théorique étant 100.
		(acide à 60°)	(acide à 60°)		
Fabrique d'Auvelais...	9,5	289,45 %	344,70 %	55,25	87,81
— de Floreffe ..	11,2	287,90 »	361,90 »	74,00	92,17
— de Moustier..	8,55	314,75 »	336,70 »	20,95	85,50
— de Risle.....	11,5	293,78 »	350,62 »	56,84	89,50

Étant données les consommations de nitrate de ces usines, il est clair qu'elles auraient donné de meilleurs résultats si leurs condenseurs n'avaient pas été aussi imparfaits qu'ils étaient. Pour comparer ces résultats à ceux qui vont suivre, nous calculerons la production en acide monohydraté ; nous trouverons alors les chiffres suivants pour la campagne 1870-1871 :

DÉSIGNATION des usines.	DÉPENSE POUR 100 SO^3HO PRODUIT				SO^3HO PRODUIT	
	PYRITE			Nitrate.	par 100 de soufre brûlé.	par mètre cube et par jour.
	Poids.	Titre en soufre total.	Titre en soufre brûlé.			
Auvelais.. ...	117,2	36,5	32,2	3,59	265,07	0,65
Floreffe......	99,5	»	28,83	4,02	278,30	0,99
Moustier	120,9	37,24	31,55	3,31	258,15	0,76
Risle.........	124,0	»	29,90	4,27	269,63	0,75

D'après les chiffres contenus dans ce tableau, l'utilisation du soufre réellement brûlé était aussi complète que dans beaucoup d'usines, mais au prix d'une dépense de nitrate considérée actuellement comme très exagérée, et le cube des chambres est hors de proportion avec la quantité d'acide fabriquée.

Nous empruntons le tableau suivant à l'ouvrage de MM. Lunge et Naville (t. I, 413) :

	DÉPENSE POUR 100, SO^3HO PRODUIT			SO^3HO PRODUIT.	
	PYRITE.		NITRATE.	Par 100 de soufre.	Par mètre cube et par jour.
	Poids.	Titre.	Poids.		
a	75,00	49,5	1,45	277	1,5
b....	88,50	42,5	2,70	267	1,583
c	92,00	41	3,14	265,2	2,10
d	95,20	40	2,96	262,4	1,60
e	100,00	40	3,10	250	1,58
f	93,0	40	2,75	268,5	1,28

(*a*) Moyenne du travail de huit mois d'un appareil de 4000 mètres cubes environ, avec tours de Glover et de Gay-Lussae. Four à étages. Teneur des cendres 0,5 à 1 pour 100 de soufre.

(*b*) Moyenne du travail d'une année d'un appareil de 4000 mètres eubcs sans tours de Glover ni de Gay-Lussac. Fours mixtes Olivier Perret.

(*c*) Moyenne du travail d'une année d'un appareil de 7000 mètres cubes, sans tours de Glover ni de Gay-Lussac.

Ces trois premiers appareils sont alimentés avee de la pyrite du Rhône.

Les trois dernières lignes sont relatives à un même appareil de 2000 mètres cubes travaillant à l'usine de Plan d'Aren. Il est alimenté avec de la pyrite du Gard contenant 0,1 à 0,4 d'arsenic. L'aeide nitrique est introduit sous forme liquide. On tient compte dans le rendement de la eonsommation d'acide sulfurique exigée pour la déeomposition du nitrate.

(*d*) Rendement moyen d'une année.

(*e*) Rendement d'un mois de forte ehaleur.

(*f*) Rendement de deux mois où la combustion de la pyrite fut réduite de 15 pour 100.

Les rendements *e* et *f* montrent que lorsqu'on fait varier la production d'aeide sulfurique par mètre cube de ehambre, la consommation de nitrate varie dans le même sens, toutes ehoses égales d'ailleurs.

La différenee entre les rendements *b* et *c* et les rendements du Plan d'Aren et entre les dépenses de nitrate s'explique par le meilleur grillage des pyrites dans les fours à étages et par la teneur en arsenic des pyrites du Gard.

Dans les bonnes usines françaises où l'on travaille sans condenseur, la dépense de nitrate varie de 2,7 à 3,2 pour 100 SO^5,HO produit et l'on obtient 260 à 267 p. d'acide monohydraté pour 100 de soufre *mis en œuvre*, en produisant de 1,5 à 1,7 et même 2 kilogrammes d'aeide SO,^{5}HO par mètre eube et par 24 heures.

Dans les usines pourvues de tours Gay-Lussac, la dépense en nitrate s'abaisse jusqu'à 0,95 pour 100 SO,^{5}HO produit, et le rendement du soufre s'élève à 267 à 277, SO^5,HO.

Comme le rendement théorique est 306,25, les usines travaillant le mieux perdent eneore 39,25 p. d'aeide sulfurique, soit 9,5 pour 100, et le produit est 90,5 pour 100 du produit théorique.

Une partie du soufre perdu reste dans la cendre de pyrite, une partie se retrouve à l'état de sulfate basique de fer dans les manehes des fours ; le reste s'échappe par les joints, reste dissous dans l'aeide en tête, à l'état d'aeide sulfureux, et enfin il peut en sortir un peu par la eheminée.

Les ehiffres suivants, fournis par M. Smith, dans les rapports de l'inspection offieielle des fabriques de soude anglaises, donnent une idée des pertes d'aeides sulfureux et nitreux ; ee sont les moyennes trouvées dans les quatre districts d'inspection dans l'année 1878 :

Moyenne des acides dosés (en grammes par mètre cube)

	A la sortie des chambres.		
	Acides du soufre calculés comme SO^3.	Acides de l'azote calculés comme AzO^5.	Acidité totale de la cheminée.
1. St-Helens-Widness. . . .	3gr,75	0gr,425	1gr,67
2. Lancashire-Yorkshire. . .	9 ,31	»	»
3. Newcastle-on-Tyne. . . .	4 ,19	0 ,801	2 ,90
4. Écosse et Irlande	9 ,34	0 ,342	2 ,25

Dans le 3e district, la teneur en acide sulfurique à la sortie des chambres descendit, en décembre 1878, jusqu'à 1gr,90 et ne dépassa jamais 3gr,4, ce qui fait un peu moins de la moitié pour les gaz de la cheminée.

Le tableau suivant emprunté à l'ouvrage de MM. Lunge et Naville montre combien devient mauvaise la marche d'un appareil lorsque les parois de plomb commencent à être très endommagées :

	SO^3HO PRODUIT		NITRATE pour 100 SO^3HO produit.
	par 100 de soufre.	par mètre cube en 24 heures.	
1er semestre..	254,3	1,60	2,92
2e semestre.	239,0	1,31	3,31
3e semestre.	227,0	1,22	3,57

PRIX DE REVIENT DE L'ACIDE SULFURIQUE.

Nous croyons devoir, pour compléter cette étude, emprunter à MM. Lunge et Naville, les tableaux de prix de revient qu'ils publient. Ces prix de revient varient naturellement d'une usine à l'autre suivant la valeur des matières premières, les frais de main d'œuvre, d'amortissement, d'entretien, etc.; cependant les renseignements ci-dessous ne peuvent être que très instructifs.

USINES ANGLAISES

Prix de 1000 kil. d'acide monohydraté $SO^3.HO$, obtenus sous forme d'acide des chambres à 55°.

(*a*) Avec de la pyrite belge en poussière à 40 pour 100 et des fours à moufle, sans tours de Glover, ni de Gay-Lussac en 1874 :

					fr.	
Pyrite	1048 kil.	à 20 fr. 50	les 1000 kil.	. .	21	48
Nitrate	22	— 369 10	—	. . .	8	12
Houille	557	— 5 50	—	. . .	3	05
Matériaux divers.					4	26
Main-d'œuvre (*a*) pour la fabrication.					7	60
— (*b*) pour l'entretien.					1	91
					46	42
A déduire la valeur du bisulfate de soude.					1	34
					45	08

Ce qui donne pour l'acide des chambres :

Prix des 100 kil. à 50°B. . .	2 fr.	82
— —	55°. . . .	3	15

(*b*) Avec de la pyrite roche de Norwége et de Westphalie à 41.42 pour 100 sans tour de Gay-Lussac :

Pyrite	979,5 kil.	à	29 fr. 35	les 1000 kil. . .		28 fr.	61
Nitrate	39,3	—	394 00	— . . .		15	48
Houille	125	—	4 92	— . . .			61
Main-d'œuvre.						9	10
Entretien						2	47
					.	36	27
A déduire pour le bisulfate de soude.						1	82
						34	45

D'où prix des 100 kil. d'acide des chambres :

à 50°B.	3 fr.	50
à 55°.	3	81

(*c*) Prix de 1000 kil. d'acide monohydraté $SO^3.HO$, obtenu sous forme d'acide à 60°, avec l'emploi de tours de Glover et de Gay-Lussac et de pyrite cuivreuse de Norwége à 45.34 pour 100 en 1873 :

Pyrite	838,0 kil.	à	31 fr. 34	les 1000 kil. . .	26 fr.	27
Nitrate	17,2	—	295 25	— . . .	5	08
Houille	171,0	—	12 30	— . . .	2	00
Main-d'œuvre de fabrication.					8	32
Entretien (main d'œuvre et matériaux).					1	08
Grandes réparations.					1	23
					43	98

D'où prix des 100 kil. d'acide :

à 60°.	3 fr.	43
à 55°.	3	08
à 50°.	2	75

(*d*) Avec tours de Glover et de Gay-Lussac et de la pyrite d'Espagne à 48 pour 100 en 1876 :

Pyrite	758,0 kil.	à	23 fr. 38	les 1000 kil. . .	17 fr.	72
Nitrate	14,5	—	270 00	— . . .	3	91
Houille	250,0	—	4 93	— . . .	1	23
Main-d'œuvre					4	28
Entretien.					0	60
Grandes réparations.					1	23
					28	97

(*b*) Prix de revient correspondant aux rendements indiqués en (*a*) au tableau de la page 128.

Pyrite	750	kil. à	54 fr. 50	les 1000 kil.	25 fr.	18
Nitrate	14,5	—	380 00	—	5	51
Houille	191,00	—	12 10	—	1	81
Main-d'œuvre					5	80
Entretien					0	20
Grosses réparations					4	50
Frais généraux					5	00
					45	80
A déduire pour le bisulfate de soude					1	90
Prix net de 1000 kil SO^3HO					45	90

D'où prix des 100 kil. d'acide :

à 60°	5 fr.	420
à 55°	3	073
à 50°	2	744

(*c*) Prix de revient correspondant aux rendements indiqués en (*c*) au tableau de la page 128.

Pyrite	952,00	kil. à	27 fr. 50	les 1000 kil.	26 fr.	18
Nitrate	28,10	—	380 00	—	10	68
Houille	120,00	—	22 00	—	1	64
Main-d'œuvre de fabrication et d'entretien					6	60
Matériaux pour l'entretien et les grosses réparations					2	10
Frais généraux					3	50
Enlèvement des cendres					0	60
					51	30
A déduire pour le bisulfate de soude					1	50
1000 kil. acide SO^3HO					49	80

Prix des 100 kil. acide :

à 55°B	5 fr.	50
à 50°	5	125

Prix de revient de l'acide à 60° avec chaudières à évaporer.

Acide à 55°,	1156	kil. à	30 fr. 00	les 1000 kil.	34 fr.	68
Houille	70	—	14 50	—	1	015
Main-d'œuvre					0	30
Entretien					0	60
Frais généraux					0	10
1000 kil. acide à 60°					36	695

D'où prix des 100 kil. d'acide :

à 60°	2 fr.	262
à 55°	2	030
à 50°	1	812

USINES FRANÇAISES

(*a*) Prix de revient de 1000 kil. d'acide à 55°, fabriqué avec le soufre à Marseille en 1867 (d'après Stohmann).

250 kil. soufre	42 fr.	50
18,75 kil. nitrate à 40 fr. les 100 kil.	7	50
25 kil. houille	0	625
Main-d'œuvre	1	00
Frais généraux	1	625
	53	25
Prix de revient des 100 kil. acide SO^3HO	8 fr.	50

Prix de revient de l'acide à 66° avec un ancien alambic en platine.

Acide à 53°, 1480 kil. à 30 fr. les 1000 kil.	44 fr.	52
Houille 560 — 14 50 —	5	22
Main-d'œuvre	2	70
Entretien	3	00
Frais généraux	1	00
1000 kil. acide à 66°	56	44

PRINCIPALES APPLICATIONS DE L'ACIDE SULFURIQUE.

On se sert de l'acide sulfurique pour préparer les acides sulfureux, chlorhydrique, nitrique, tartrique, citrique, acétique, stéarique, margarique, oléique, les acides gras par distillation, les acides phosphorique, fluorhydrique, borique et carbonique, et indirectement le phosphore, les savons et les bougies stéariques.

On fabrique avec l'acide sulfurique un grand nombre de sulfates employés dans les arts et l'agriculture : sulfates de soude, de potasse, d'ammoniaque, d'alumine, de zinc, de fer, de cuivre, de mercure, de quinine, etc.

L'acide sulfurique étendu sert au décapage des tôles[1] pour la fabrication du fer blanc et du fer galvanisé, au décapage du cuivre, au blanchiment de l'argent dans les hôtels des monnaies, à la fabrication des sirops de fécule, de la glucose, de l'alcool de mélasse, à la fabrication des phosphates solubles pour l'agriculture, au service des piles électriques, au tannage des peaux, à l'épaillage des laines, etc. On l'emploie encore à l'état concentré pour l'affinage de l'or et de l'argent, le dédorage du cuivre, la dissolution de l'indigo, la préparation de l'éther sulfurique, de

1. Dans ce cas l'acide, contenant quelques millièmes de glycérine, qui provient de la fabrication des acides gras, trouve une excellente application en ce qu'il dissout l'oxyde sans attaquer le métal. Nous avons déjà dit que l'acide arsénical ne peut convenir à cet emploi parce qu'il dépose sur le fer des taches noires d'arsenic sur lesquelles l'étain ne prend pas.

l'alizarine, de la garancine, l'épuration des huiles, la fabrication des pyroxyles, de la nitrobenzine, de la nitroglycérine, le traitement des huiles de schiste, de pétrole, des hydrocarbures naturels, etc.

Enfin il sert à la dessication des gaz.

UTILISATION DES RÉSIDUS DE PYRITES GRILLÉES.

Pendant longtemps les résidus de la combustion des pyrites ont été une source d'ennuis et de frais de transport considérables pour les industriels.

Pyrite de fer. — Les résidus de pyrite en roche contenant souvent de 4 à 6 pour 100 de soufre étaient absolument inutilisables pour l'industrie métallurgique, si la pyrite était uniquement ferrugineuse. Les résidus de la combustion de la pyrite en poudre sont beaucoup plus pauvres en soufre, depuis l'emploi des fours à étages. et peuvent par suite être considérés comme un des minerais de fer les plus précieux, en effet une pyrite à 50 pour 100 de soufre, se transforme par un grillage complet en minerai de fer à 63,65 pour 100 de fer, mais leur état pulvérulent s'opposait longtemps à leur traitement. Depuis deux ans, cependant, les usines allemandes viennent chercher jusqu'en France les résidus de pyrite ne contenant que 0,5 à 1 pour 100 de soufre, et depuis un an plusieurs des plus importants établissements métallurgiques français passent avec nos usines des marchés pour l'achat de leurs résidus convenablement appauvris par les nouveaux fours.

Pyrites cuivreuses et argentifères. — Un grand nombre d'usines brûlent maintenant des pyrites d'Espagne, de Portugal et de Suède qui contiennent quelques centièmes de cuivre, et un peu d'argent et même d'or. En Angleterre, plusieurs fabricants achètent uniquement le soufre et rendent aux métallurgistes les résidus grillés propres à l'extraction du cuivre et des métaux précieux.

Sans sortir du cadre de ce travail, nous donnerons quelques indications rapides sur les procédés appliqués à cette extraction.

Les pyrites cuivreuses contiennent au maximum 4 pour 100 de cuivre. On ne peut donc leur faire subir les traitements ordinairement employés dans la métallurgie du cuivre.

Chez M. Gibbs à Jarrow, près Newcastle, on ramène les résidus, par un mélange convenable avec de la pyrite crue, à contenir autant de soufre que de cuivre (environ 5 pour 100); puis on en fait un mélange intime avec 7 pour 100 de sel marin et on grille le tout à la température du rouge sombre, en remuant constamment.

Sous l'influence de l'oxygène de l'air, le sulfure de cuivre s'oxyde et il se forme ainsi du sulfate de soude et du chlorure de cuivre :

$$CuO.SO^3 + NaCl = NaO.SO^3 + CuCl.$$

Le chlorure de cuivre étant volatil, et se décomposant à une température élevée il ne faut pas dépasser le rouge sombre. Les sulfates de protoxyde et de sesquioxyde de fer produits dans le grillage se décomposent en perdant leur acide

sulfurique et de l'oxygène, qui, réagissant sur le chlorure de sodium, dégagent de l'acide chlorhydrique et du chlore. Dans les conditions où l'on opère, il ne peut se produire de chlorure de fer; on obtient donc en définitive, de l'oxyde de fer insoluble, et un sel soluble de cuivre, ainsi que du chlorure d'argent soluble dans la solution saline et dans l'acide étendu. Une partie du sel de cuivre est déjà décomposée, mais soluble dans l'acide chlorhydrique étendu, sauf un très petit résidu.

Un grillage dure de 6 heures à 6 heures 30 minutes. On obtient ainsi 75 our 100 du cuivre sous forme soluble dans l'eau, 20 solubles dans l'acide chlorhydrique étendu, et 5 insolubles.

Extraction du cuivre. — Les cendres chlorurées de couleur gris verdâtre subissent un lessivage méthodique à l'eau chaude qui enlève tout le chlorure de cuivre soluble et 95 pour 100 environ de l'argent. Ensuite on lave avec de l'acide chlorhydrique étendu. Le résidu forme un excellent minerai de fer.

Un courant d'hydrogène sulfuré, obtenu par la réaction de l'acide muriatique sur les marcs de soude, précipite le cuivre et l'argent à l'état de sulfures et, si l'on recueille à part les cinq premiers centièmes du dépôt, on y trouve tout l'argent. Le sulfure de cuivre est fondu et grillé au four à reverbère par les procédés ordinaires; puis l'oxyde réduit par le charbon.

Le procédé Gibb fondé sur la précipitation du cuivre par l'hydrogène sulfuré est remplacé maintenant par l'emploi de vieilles tôles qui précipitent le cuivre à l'état métallique, ou par l'emploi d'éponge de fer obtenue par la réduction des résidus d'oxyde de fer provenant du lessivage, par le charbon à une température suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas de carburation.

Le cuivre obtenu par ces procédés hydro-métallurgiques est fort estimé à cause de sa pureté et de sa ductilité.

A Chessy les cendres se délitent d'elles-mêmes, et cèdent presque tout leur cuivre à l'eau acidulée. On peut alors précipiter ce cuivre par cémentation avec du fer.

Extraction de l'argent. — Deux procédés sont employés pour l'extraction de l'argent.

Dans le procédé Gibbs, on recueille presque tout l'argent dans les cinq à six premiers centièmes de sulfure de cuivre. Ce dépôt est passé au filtre-presse, puis grillé, broyé et lavé à l'eau qui enlève le sulfate de cuivre, et des traces d'argent. Ensuite on soumet le résidu à un épuisement méthodique avec une solution chaude de sel marin qui dissout presque tout le chlorure d'argent, le reste est négligé. On précipite les métaux ainsi dissous par un lait de chaux, et on reprend par de l'acide sulfurique qui redissout le peu de cuivre qui a accompagné l'argent :

Ce procédé est, paraît-il, abandonné, et remplacé par le procédé Claudet installé d'abord à Widness. Il est fondé sur la précipitation de l'argent à l'état d'iodure insoluble dans les solutions salines. On fait cette opération sur les premières liqueurs d'épuisement qui contiennent presque tout l'argent. On obtient ainsi un mélange d'iodure d'argent et de plomb, que l'on décompose par cémentation avec des lames de zinc. L'iodure de zinc sert pour des opérations ultérieures.

Il faut s'attacher à ce qu'il n'y ait pas de chlorure cuivreux formé dans le grillage chlorurant, parce qu'il se précipite avec l'argent du proto-iodure de cuivre.

On obtient ainsi les deux tiers de l'argent et de l'or contenus dans le minerai. La séparation de ces deux métaux précieux a lieu par les procédés ordinaires.

MÉTHODES DIVERSES PROPOSÉES

POUR LA

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE ORDINAIRE

Jusqu'ici le procédé de fabrication, que nous venons de décrire en détail, est le seul qui ait été utilisé pour fournir à l'industrie les quantités de plus en plus grandes d'acide sulfurique ordinaire qu'elle demande. Toutefois de nombreuses tentatives ont été faites pour arriver à des procédés plus économiques. Quelques inventeurs se sont proposé de diminuer le capital énorme d'installation des usines actuelles en supprimant les chambres de plomb. D'autres ont cherché un mode différent et plus actif d'oxydation de l'acide sulfureux. Enfin on s'est proposé de retirer directement l'acide sulfurique de certains sulfates naturels sans passer par l'intermédiaire de l'acide sulfureux.

En laissant de côté les nombreuses inventions d'utopistes qui ont peuplé la bibliothèque des brevets de propositions le plus souvent absurdes, nous croyons utile de passer rapidement en revue les principales méthodes proposées.

OXYDATION DE L'ACIDE SULFUREUX SANS CHAMBRE DE PLOMB.

Nous rappellerons pour mémoire les matériaux divers : briques, lave, basalte fondu, verre, gutta-percha, etc., proposés pour remplacer le plomb. Nous avons déjà vu pour quelles raisons on en a rejeté l'emploi.

Il est inutile d'ajouter plus d'importance aux méthodes fondées sur l'oxydation instantanée de l'acide sulfureux par l'ozone ou l'eau oxygénée : les auteurs n'oublient jamais que d'indiquer un moyen pratique de fabriquer en grand ces composés.

En 1849, MM. Mac Dougal et Rawson ont proposé de faire circuler le mélange d'air et d'acide sulfureux dans une série de grandes bombonnes en grès remplies, la première, d'acide nit ique, et les suivantes d'eau qui régénérait l'acide nitrique. Le liquide entrant serait de l'eau et sortant de l'acide sulfurique. Ce procédé, réinventé un grand nombre de fois, n'a jamais eu de succès.

M. Persoz a essayé, sur une grande échelle, de faire barbotter l'acide sulfureux dans de l'acide nitrique, qui oxyde l'acide sulfureux, et de revivifier, au moyen de la vapeur d'eau et de l'air, les composés nitreux engendrés par la réduction partielle de l'acide nitrique.

Les appareils consistent en grandes auges de grès, disposées en gradins, recouvertes d'un dôme de plomb, contenant de l'acide nitrique étendu de quatre à six volumes d'eau ou une solution d'un nitrate additionné d'acide chlorhydrique.

Dans eet aeide, chauffé à 40°, on fait déboucher, par un tuyau de grès percé d'un grand nombre de trous, l'acide sulfureux mélangé d'un dixième de son volume d'air. Au eontaet de l'acide nitrique, l'acide sulfureux se transforme en acide sulfurique, et les produits nitreux sont entraînés dans les appareils de revivification. Ceux-ci sont formés de colonnes en grès remplies de eoke, à la partie supérieure de chacune desquelles les gaz reneontrent un jet de vapeur qui, avec le coneours de l'air en excès transforme tous les produits nitreux en acide nitrique.

M. Hunt a proposé de faire passer le mélange d'aeide sulfureux et d'air dans une colonne de coke, traversée en sens eontraire par de l'acide sulfurique nitreux. Cette idée n'a été appliquée avec succès que dans la tour de Glover : il serait d'ailleurs très difficile, si l'on voulait obtenir, dans ces tours, la transformation eomplète de l'acide sulfureux, de régler convenablement les écoulements.

M. Gossage cherche en même temps à éviter l'emploi de l'acide nitrique. L'acide sulfureux, provenant de la combustion de l'hydrogène sulfuré dégagé des mares de soude, traverse des tours remplies de coke, arrosées par un filet d'eau où il se dissout puis il est soumis dans d'autres tours à coke à l'aetion de l'air qui le transforme finalement en acide sulfurique. L'inventeur reconnaît lui-même que son procédé est peu pratique.

PROCÉDÉS FONDÉS SUR LES ACTIONS CATALYTIQUES.

Wöhler a eonstaté en 1852 que l'oxyde de fer faiblement chauffé dans un courant d'acide sulfureux et d'air, détermine lentement la combinaison de ces deux corps, et la production de vapeurs blanehes d'anhydride sulfurique. D'autres eorps tels que l'oxyde de chrome, l'oxyde de cuivre, le noir de platine surtout, jouissent de la même propriété.

Des essais entrepris à l'usine d'Oker ont montré que cette réaction ne peut être introduite dans la pratique, du moins sous cette forme, parce que l'oxyde de fer détermine une combinaison trop lente des deux gaz, et que les fumées d'anhydride mélangées avec un très grand excès de gaz inertes (azote et oxygène) sont d'une eondensation très difficile.

Cette dernière raison a fait éehouer les essais tentés en grand par Kuhlmann pour obtenir l'aeide sulfurique par la réaction de l'acide sulfureux sur l'oxygène, en présence de la mousse de platine chauffée au rouge naissant. Kuhlmann eonstata de plus que le pouvoir de l'éponge ou de la mousse de platine s'épuisait rapidement. Malgré ces insuccès, de nombreuses tentatives ont été faites dans cette voie.

En 1848, Schneider brevetait l'emploi de la pierre ponce comme corps poreux, agissant au rouge.

Blondeau proposa dans le même but l'argile.

Schmerfahl et Bouck l'amiante, Pétrie, les pierres siliceuses chauffées à 500° dans des tubes en fer émaillé, traversés par un eourant d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau.

Nous aurons à revenir sur ce sujet à propos de la fabrieation de l'acide solide.

OXYDATION DE L'ACIDE SULFUREUX PAR LE CHLORE.

En 1855, M. Haehner a breveté l'emploi du chlore. On sait en effet qu'en présence de la vapeur d'eau, le chlore et l'acide sulfureux donnent de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique, que l'on peut ensuite séparer par distillation.

Plus tard, M. Macfarlane breveta à peu près le même procédé. Il porte à la température du rouge un mélange d'un équivalent de pyrite de fer et de sel marin avec quatre équivalents d'oxyde de fer. Au début, il se forme de l'acide sulfureux, puis, quand la température est plus élevée, du chlore. Si donc on a simultanément deux fours chargés du mélange, l'un à la première période, l'autre à la seconde, il suffit de mettre les gaz dégagés en contact et de faire intervenir la vapeur d'eau.

Dans le procédé Person, décrit plus haut, on voit intervenir le chlore, puisque le mélange d'un nitrate et d'acide chlorhydrique forme en réalité de l'eau régale.

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE AU MOYEN DES SULFATES.

Les bisulfates chauffés dégagent presque tous un équivalent d'acide sulfurique : cette réaction peut être utilisée pour produire l'acide sulfurique fumant. Mais on ne peut y songer pour faire l'acide ordinaire, puisque ce produit sert précisément à leur fabrication.

Le sulfate de sesquioxyde de fer dégage, sous l'action de la chaleur, tout son acide sulfurique : on l'utilise à la production de l'acide sulfurique fumant.

Un grand nombre d'autres sulfates métalliques se décomposent sous l'action de la chaleur, en donnant de l'acide sulfureux et de l'oxygène; mais il y a peu de sulfates métalliques naturels, et ceux qui sont artificiels sont précisément produits au moyen de l'acide sulfurique. On tournerait donc dans un cercle vicieux si on cherchait à les employer.

Les seuls sulfates naturels assez abondants sont le sulfate de soude et celui de chaux. Le premier est d'une extraction assez coûteuse, pour qu'il soit généralement plus économique de le fabriquer avec l'acide sulfurique et le sel marin; quant au second, il ne se décompose pas spontanément par l'action de la chaleur, mais on peut, par divers moyens, déplacer son acide ou ses constituants.

Production d'acide sulfureux au moyen du gypse. — En faisant passer de la vapeur d'eau sur du sulfate de chaux porté au rouge, on décompose partiellement ce corps en acide sulfureux, oxygène, et traces d'acide sulfurique, tandis qu'il reste de la chaux. M. Tilghman a breveté en 1847 un procédé basé sur cette réaction, pour obtenir l'acide sulfureux et par suite l'acide sulfurique.

En 1854, M. Kuhlmann a expérimenté le procédé Cary-Mautrand consistant à traiter le gypse par l'acide chlorhydrique sec, à la température du rouge. Il se forme, dans ce cas, du chlorure de calcium et il se dégage un courant d'acide sulfureux, et d'oxygène accompagné d'acide sulfurique. Mais il faut pour cette réaction employer une grande quantité d'acide chlorhydrique, dont la source, à peu près unique ac-

tuellement, est l'acide sulfurique : et il est très difficile de dessécher industriellement cette masse de gaz.

M. O. Siemens a proposé de faire passer de la vapeur d'eau sur un mélange fondu par parties égales de sulfate de chaux et de sel marin. Il reste du bisulfure de calcium avec un peu de sulfure de sodium, de sulfite et d'hyposulfite de soude, et il se dégage de l'acide sulfureux, de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfhydrique. On décompose ce dernier corps par un courant d'acide carbonique passant avec la vapeur d'eau sur la matière fondue, pour qu'il ne réagisse pas sur l'acide sulfureux. Il se produit dans cette opération de violents soubresauts et des entraînements considérables de matières qui bouchent les tuyaux de dégagement.

Kuenzi a proposé de fondre du gypse avec du sable quartzeux ou de l'argile pour obtenir une matière vitrifiable d'une part, et un dégagement d'acide sulfureux et d'oxygène d'autre part.

(Différents essais analogues ont été proposés pour utiliser le soufre entrant à l'état de sulfate de soude dans la composition pour verre.

En 1874 la compagnie de Saint-Gobain a breveté une opération analogue, mais dans laquelle une partie du soufre était obtenue à l'état libre d'après la formule :

$$2SiO^2 + 2NaO.SO^3 + 4C = 4CO + S + SO^2 + 2NaO.SiO^2.$$

Malheureusement il y a un trop grand excès d'oxyde de carbone pour qu'on ait pu utiliser les gaz dans la fabrication de l'acide sulfurique.)

Production d'hydrogène sulfuré au moyen du gypse. — Outre le procédé décrit ci-dessus, M. Cary-Mautrand en a proposé un autre dans lequel on faisait passer au rouge de l'acide chlorhydrique sec sur un mélange de gypse et de charbon : il se forme dans ce cas du chlorure de calcium et il se dégage un mélange d'oxyde de carbone, d'hydrogène sulfuré et de vapeurs de soufre.

M. Köhsel a proposé de réduire le sulfate de chaux par le charbon, et de décomposer par l'acide carbonique le sulfure obtenu; il se dégagerait de l'hydrogène sulfuré que l'on brûlerait et l'acide sulfureux obtenu serait envoyé dans les chambres de plomb. Mais comme l'hydrogène se brûle en même temps que le soufre, la composition des gaz serait en tête, en admettant qu'on n'emploie que la quantité d'air nécessaire pour avoir les 5 pour 100 d'oxygène en queue,

$$SO^2.8^v,17 — O.8^v.58 — Az.83^v.25.$$

Un tel gaz additionné forcément d'un excès d'acide carbonique serait très difficile à transformer en acide sulfurique, ainsi que nous le savons, car l'acide carbonique gêne beaucoup la réaction.

De nombreux essais du même genre ont été faits pour extraire des marcs de soude l'hydrogène sulfuré et le brûler.

Extraction directe de l'acide sulfurique du gypse. — En faisant réagir à 75° du sulfate de chaux avec un poids équivalent de chlorure de plomb, M. de Sukendorf obtient du sulfate de plomb et du chlorure de calcium. Le mélange de 5 équivalents de ce sulfate de plomb avec 4 équivalents d'acide chlorhydrique à 21°B se décom-

pose à la même température de 75°, et régénère le chlorure de plomb : la liqueur contient de l'acide sulfurique étendu d'eau et de l'acide chlorhydrique en excès. Le liquide décanté est concentré, et l'on condense l'acide chlorhydrique vaporisé. Le même procédé a été breveté en Angleterre par M. Shanks.

M. Margueritte décompose le phosphate de plomb par l'acide chlorhydrique. Il obtient du chlorure de plomb et de l'acide phosphorique, qui, calciné avec du gypse, donne du phosphate de chaux et de l'acide sulfurique anhydre. Le phosphate de chaux et le chlorure de plomb régénèrent à l'ébullition le phosphate de plomb qui peut servir à une nouvelle réaction. On perd à chaque opération un équivalent d'acide chlorhydrique à l'état de chlorure de calcium.

Traitement du sulfate de plomb. — M. Keller traite par l'hydrogène sulfuré du sulfate de plomb en suspension dans l'eau. Il se produit du sulfure de plomb et de l'acide sulfurique étendu. Le sulfure grillé régénère le sulfate, mais sans doute avec une perte notable.

ACIDE SULFURIQUE FUMANT

Il est probable que, dans les premiers temps où l'on fabriquait l'acide sulfurique, on l'obtenait par la calcination du sulfate de fer ou vitriol vert, d'où son nom d'huile de vitriol. Cette fabrication s'est conservée jusqu'à nos jours pour satisfaire à certains usages spéciaux. On obtient ainsi un acide sulfurique très concentré, représentant une dissolution d'anhydride sulfurique dans l'acide à 66°, qui n'était jusqu'à ces dernières années employé que pour la dissolution de l'indigo et la fabrication de certains cirages; mais l'industrie des matières colorantes artificielles dérivées de l'anthracène en demande maintenant des quantités relativement considérables et, outre l'acide sulfurique fumant liquide, on fabrique maintenant un acide solide ayant très sensiblement pour formule $2SO^3$, HO, et contenant même plus d'acide anhydre que cette formule ne comporte.

La fabrication de l'acide sulfurique fumant était autrefois concentrée principalement dans le Harz à Nordhausen. Elle exige beaucoup d'espace et ne peut être faite par la méthode primitive que dans des localités désertes et dépourvues de végétation, à cause de l'influence pernicieuse des vapeurs d'anhydride sulfurique : actuellement les anciennes usines saxonnes ont presque toutes succombé devant la concurrence des fabriques montées en Bohême par la maison Jean David Starck. Ce sont ces dernières qui fournissent maintenant à Nordhausen l'acide qui continue à être expédié de cette ville dans les divers pays d'Europe.

Depuis que de nouveaux débouchés sont ouverts à ce produit spécial, on a fait de nombreuses tentatives pour le fabriquer dans des conditions plus économiques. Nous étudierons les procédés proposés dans ce but après avoir décrit le procédé employé en Bohême.

FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE FUMANT EN BOHÊME.

Cette fabrication est intimement liée à celle du vitriol vert extrait des schistes pyriteux.

La matière première est fournie par les schistes pyriteux de Prziban qui appartiennent à la formation silurienne. Ils sont disséminés en petits amas dans des bancs de schistes argileux. Les seuls employés sont ceux qui sont bitumineux et contiennent de 1 à 20 pour 100 de pyrite.

Par le lavage du minerai, toutes les matières terreuses sont éliminées, tandis que les parties pyriteuses tombent enrichies au fond des bassins de dépôt. Il ne faut pas, d'après M. Anthon, juger de la qualité du minerai d'après la quantité des

cristaux de pyrite visibles à l'œil nu, car les gros cristaux ne se délitent pas à l'air : les cristaux microscopiques seuls sont à considérer.

Les usines sont forcément établies près des gisements, pour économiser les frais de transport des énormes quantités de matières à traiter. Le gisement le plus important est celui de Hromic qui a une puissance de 40 mètres, viennent ensuite ceux de Littau et de Weissgrün.

Voici quelques analyses des schistes employés :

	GISEMENTS DE				
	Weissgrün.		Darova.	Hromic.	Briza.
Soluble dans l'eau : Sulfate de chaux, de magnésie, de fer	1,2	2,80	1,00	1,60	0,80
Insoluble dans l'eau :					
Sulfure de fer	12,37	31,53	14,50	11,58	14,53
Oxyde de fer	0,76	2,17	2,42	0,16	0,64
Alumine	3,50	2,40	2,80	1,20	1,30
Silice	74,90	55,96	71,21	75,70	73,40
Carbone	6,09	4,99	6,84	8,40	8,80
Chaux, cuivre, sélénium, arsenic, perte	1,18	0,15	1,23	1,36	0,73
Densité	2,76	3,15	2,67	2,56	2,85

Les deux dernières variétés contiennent surtout du sulfate de protoxyde de fer comme partie soluble. Elles se délitent si complètement qu'après une exposition de quelques années à l'action de l'air, elles ne laissent comme résidu insoluble que de la silice et du charbon.

Anciennement, on calcinait d'abord le schiste pyriteux à l'abri du contact de l'air, dans des cylindres en terre cuite : on obtenait ainsi de 12 à 14 pour 100 de soufre que l'on employait à la fabrication de l'acide sulfurique ordinaire, et le minerai se trouvait délité déjà en partie.

Actuellement, on préfère consacrer tout le soufre à la préparation spéciale que l'on a en vue. On expose le minerai en tas volumineux, sur une aire imperméable en argile, à l'action de l'air et de l'humidité pendant plusieurs années. Pour faciliter la circulation de l'air, on ménage des canaux horizontaux et verticaux qui traversent les tas. L'eau arrive dans des rigoles à la partie supérieure. L'opération exige deux ou trois ans. On voit les tas se recouvrir peu à peu d'efflorescences salines formées de sulfate de fer et de sulfate d'alumine.

Lorsque le délitement est suffisamment avancé, on lessive les tas et l'on conduit les liquides dans de vastes bassins où ils se clarifient. Les eaux de lavage marquent de 18 à 23° B. Elles contiennent principalement du sulfate de protoxyde et de peroxyde de fer, et continuent à s'oxyder dans les bassins.

On commence par les concentrer jusqu'à 40° dans des fours à feu direct, puis on

les évapore à 30° pour en retirer par cristallisation du sulfate de fer (couperose verte), et enfin à consistance sirupeuse dans des bassines en fer, d'où on les fait écouler sur le sol : là elles se solidifient et donnent une matière dure, jaune verdâtre (pierre de vitriol) composée principalement de sulfate de sesquioxyde de fer, de sulfate de protoxyde qui n'a pas été cristallisé, et de sulfate de chaux, de magnésie et d'alumine. Pour obtenir une partie de pierre de vitriol on emploie de 15 à 20 parties de schiste.

Ce résidu est ensuite brassé dans des fours de grillage à basse température, pour achever l'oxydation du protoxyde de fer. Enfin on procède à la distillation.

Les sulfates de protoxyde, de sesquioxyde de fer et d'alumine, abandonnent bien leur acide, sous l'action de la chaleur, mais le sulfate de sesquioxyde convient le mieux à cette fabrication. En effet, lui seul perd tout son acide sans que celui-ci se décompose. Le sulfate de protoxyde passe d'abord à l'état de sulfate de peroxyde en dégageant la moitié de son acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux, ce qui est une perte dans le cas qui nous occupe : $2\,(FeO,\,SO^3) = Fe^2O^3.SO^3 + SO^2$. Enfin le sulfate d'alumine ne perd son acide qu'à la température où celui-ci se décompose en acide sulfureux et oxygène.

Par suite, le rendement est d'autant plus élevé que le résidu à distiller renferme une plus grande quantité de fer à l'état de sulfate de peroxyde.

Fours et cornues de distillation. — La décomposition du sulfate de peroxyde de fer exige une température élevée, aussi doit-on la faire dans des cornues formées de terre à creusets, et d'assez petites dimensions pour que la chaleur puisse les pénétrer partout. On emploie actuellement des vases ***a*** (*fig.* 146) légèrement coniques de 0m,20 de diamètre et 0m,80 de longueur, formant 3 ou 4 étages dans un four dit de galère. On dispose souvent dans le haut une rangée de vases ***b*** occupant toute la longueur du four. Les condenseurs ***c*** ont sensiblement la même capacité. Il y en a un par cornue. Lorsqu'on emploie en haut une rangée de grands vases, ils ont un condenseur à chaque extrémité. Chaque cornue est encastrée dans le mur du four. Les condenseurs sont soutenus par des séries de tablettes en fer : leurs cols sont engagés dans ceux des cornues et lutés. On dispose d'habitude 272 petites cornues et 32 grandes par four, il y a donc 340 condenseurs. Le four A est chauffé par un ou 5 foyers. La chaleur perdue est utilisée dans les deux forces de grillage B, B.

On charge dans chaque cornue 3 kilogr. de pierre de vitriol calcinée et concassée. Puis, toutes les cornues chargées, on se met à chauffer doucement en brûlant du bois de pin bien sec. Au bout d'environ quatre heures, la distillation commence ; il se dégage d'abord de la vapeur d'eau avec des traces d'acide sulfurique et de l'acide sulfureux provenant de la décomposition du sulfate d'alumine et du restant de sulfate de protoxyde de fer. Dès que les vapeurs épaisses de l'acide anhydre apparaissent, on adapte les récipients, contenant un peu d'eau ou d'acide à 66° et on élève peu à peu la température au rouge blanc : l'opération dure de 24 à 36 heures, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide.

Lorsque la distillation est terminée, on enlève les récipients sans les vider et on décharge les cornues, pour les remplir de nouveau et recommencer une opération, qui envoie une nouvelle quantité d'acide anhydre enrichir l'acide recueilli dans les récipients. Quand le liquide de ceux-ci est suffisamment chargé d'acide anhydre

pour marquer de 79 à 80° B, on le recueille dans des cruches en grès, où on le laisse se clarifier huit jours.

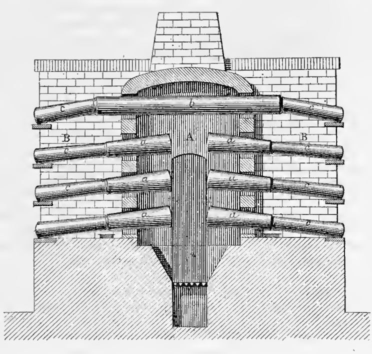


Fig. 146.

Les récipients sont alors chargés à neuf soit de 1 demi-litre d'eau, soit de 190^{cc} d'acide à 60°. Dans le premier cas, il faut quatre ou cinq distillations pour obtenir de l'acide à 79°; dans le second cas, trois ou quatre pour atteindre 80°.

Pour obtenir 100 kil. d'acide fumant, on emploie environ 250 kil. de pierre de vitriol et 2000 kil. de lignite.

D'après Payen, le compte de fabrication s'établirait comme il suit :

Sulfate de fer desséché.	250 kil.	fr. 14
Combustible (lignite).	2000	3
Main-d'œuvre..		8
Entretien des cornues et récipients.		2
Intérêts.		1,80
		28,80
A déduire la valeur des résidus		2
Prix net de 100 kilogr. d'acide fumant à 76°. . . .		26,80

L'acide est emmagasiné dans des vases en grès, fermés par un bouchon en grès luté à la cire.

Pour 100 kilogr. d'acide, il reste environ 125 kilogr. d'oxyde de fer à peu près

pur, appelé *caput mortuum*, colcothar, potée rouge. On l'utilise actuellement comme matière colorante, et on le livre, après des calcinations en vases clos avec ou sans sel marin, en 57 nuances variant du rouge sang jusqu'au brun havane.

Propriétés et composition. — L'acide sulfurique fumant est un liquide huileux, souvent coloré en brun par des matières organiques. A l'air, il donne des fumées blanches d'acide anhydre.

C'est en définitive une dissolution d'acide anhydre dans l'acide monohydraté. Comme le premier bout vers 50° et le second à 588° seulement, on peut facilement séparer les deux corps par distillation.

Lorsque l'acide fumant a été recueilli dans de l'eau, il est sensiblement pur; mais, si l'on a mis de l'acide sulfurique dans les récipients, on y retrouve nécessairement toutes les impuretés de l'acide ordinaire.

L'acide sulfurique monohydraté pur SO^3HO contient 18,37 pour 100 d'eau : l'acide sulfurique fumant n'en contiendrait parfois, d'après Wittstein, que 10,7 pour 100 (?), ce qui correspondrait à une teneur de 42 pour 100 environ d'acide anhydre. Il est rare d'obtenir un pareil résultat; d'habitude l'acide fumant est sensiblement moins riche.

La fabrication des matières colorantes artificielles exigeant, dans certains cas, de l'acide aussi riche que possible, quelques fabricants le préparaient en chauffant l'acide fumant dans des cornues de fonte et condensant l'anhydre dans un récipient en fonte contenant de l'acide fumant. Mais, maintenant, on peut recevoir de l'acide contenant 40,45 pour 100 d'anhydride, soit un mélange à équivalents égaux d'acide anhydre et d'acide monohydraté. La maison Starck livre même de l'acide anhydre pur dans des boîtes en fer blanc.

PRÉPARATION DE L'ACIDE FUMANT AU MOYEN DU BISULFATE DE SOUDE.

Les bisulfates alcalins peuvent également être employés comme source d'acide sulfurique.

M. Prelier a breveté en 1847 l'emploi du bisulfate de soude; il employait du sulfate de potasse et 2 centièmes de plâtre. Le tout, introduit dans une cornue de grès, était arrosé avec la quantité d'acide sulfurique à 66° nécessaire pour former du bisulfate de soude $NaO,HO,2SO^3$. Sous l'action de la chaleur, le bisulfate perd son équivalent d'eau et devient anhydre $NaO,2SO^3$: si l'on continue à chauffer, il se dégage de l'acide de plus en plus concentré et, finalement, de l'acide fumant : on reconnaît que l'on est arrivé à cette phase lorsque les gouttes d'acide produisent un sifflement en tombant dans l'eau. On recueille alors les vapeurs dans un récipient contenant de l'acide à 66°. Le résidu, qui est du sulfate neutre, peut servir indéfiniment à la même opération.

Les cornues en grès employées à cette fabrication ne peuvent fournir que de petites quantités; d'autre part la fonte et le fer ne peuvent servir parce qu'ils sont trop vite rongés par le sulfate acide en fusion. M. Scheurer-Kestner a essayé le platine, mais il a reconnu que ce métal lui-même s'attaque d'une façon très rapide : dans un essai en petit, où une cornue de terre était garnie intérieurement d'une

lame de platine pesant 5 kilogr., on trouva que le platine perdait un gramme par kilogramme d'acide fumant obtenu. Le platine perdu fut retrouvé à l'état soluble dans le sulfate de soude.

Dans le but de préparer l'acide fumant dans les vases réfractaires employés d'habitude dans l'industrie, M. J. A. Wolters a breveté, en mars 1878, l'emploi simultané du sulfate anhydre de soude et du sulfate anhydre de magnésie. On chauffe un mélange d'acide sulfurique avec du sulfate de soude. Il se forme du bisulfate anhydre de soude $NaO,2SO^3$; dans le sel en fusion, on introduit du sulfate de magnésie anhydre. Il se produit à cette température un sulfate double et un équivalent d'acide sulfurique est mis en liberté : il se dégage si on élève la température un peu plus. Le sulfate double restant comme résidu est dissous ; et, par cristallisation, on sépare les deux sels qui peuvent de nouveau être employés pour la fabrication de l'anhydride. Le rendement est, paraît-il, élevé, et comme la réaction se produit à une température relativement basse, les appareils employés peuvent servir longtemps. Par contre, on a à supporter des frais d'évaporation et de calcination considérables. Aussi, dans une addition à son brevet (octobre 1878), l'auteur indique qu'au lieu de séparer par cristallisation les deux sels, il pulvérise de nouveau le mélange et l'arrose simplement d'acide sulfurique. L'eau ainsi introduite s'évapore lorsqu'on chauffe en entraînant d'abord de l'acide sulfurique, et il se dégage ensuite de l'acide sulfurique anhydre. On obtiendrait ainsi 1 équivalent d'acide avec deux équivalents du sulfate double, parce qu'il se dégage environ un équivalent d'acide avec l'eau.

FABRICATION DE L'ACIDE ANHYDRE PAR SYNTHÈSE.

Nous avons signalé l'influence de certains corps poreux, et spécialement du platine divisé, sur la combinaison de l'acide sulfureux et de l'oxygène sous l'action de la chaleur.

Les tentatives faites pour utiliser cette propriété n'ont jamais eu de suite tant que la consommation de l'acide sulfurique fumant a été faible ; mais, depuis que les fabricants de matières colorantes organiques emploient des quantités considérables d'acide fumant ou solide, on a renouvelé ces essais avec plus de succès.

M. Winkler, qui a publié les résultats de ses recherches à ce sujet, conseille d'employer comme corps poreux de l'amiante servant de support à un précipité de platine, d'iridium ou de palladium : la laine de scories, la farine de silice, la pierre ponce, l'argile peuvent aussi être utilisées pour diviser le métal précieux. On trempe de l'amiante, par exemple, dans une solution de bichlorure de platine, rendue préalablement alcaline avec du carbonate de soude, et on y ajoute la quantité convenable de formiate de soude pour réduire le sel de platine. On évapore à sec, et le noir de platine se précipite sur les filaments d'amiante. On peut alors les laver sans enlever trace de métal.

Il a constaté que la quantité d'acide sulfureux ainsi transformée en acide sulfurique par l'oxygène sous l'influence de platine est d'autant plus grande que le mélange est plus pur. Ainsi en faisant passer les gaz dans un tube de verre de 12 millimètres de diamètre, chauffé au rouge naissant et contenant une colonne

d'amiante platinée de 30 centimètres de long, il a trouvé que les proportions d'acide sulfureux transformé en acide sulfurique anhydre étaient les suivantes :

(1) Mélange d'acide sulfureux et d'oxygène purs, 74,5 pour 100.

(2) Mélange d'acide sulfureux et d'air, 47,4.

(3) Mélange à 4 pour 100 d'acide sulfureux provenant de la combustion du soufre dans l'air, 11,5.

Le mélange (1) peut être obtenu par la dissociation de l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur. L'équivalent d'eau est facilement retenu par de l'acide sulfurique concentré. Dans des essais de laboratoire, M. Winkler se servait, pour dissocier l'acide sulfurique, d'un tube de fer émaillé chauffé au rouge, et dans lequel il faisait tomber goutte à goutte l'acide sulfurique. Il a ainsi pu décomposer 95 pour 100 de l'acide sulfurique employé et, sur 100 parties d'acide décomposé, obtenir 78 parties d'acide anhydre.

La grande difficulté dans la mise en pratique de ce procédé consiste dans le choix de matériaux convenables pour la construction du vase à décomposition : il faut qu'ils résistent à la haute température nécessaire et à l'action corrosive de l'acide, et qu'ils soient imperméables aux gaz. Toutefois, en réglant convenablement l'arrivée de l'acide sur les corps remplissant la cornue de décomposition (fragments de silex ou de porcelaine), on peut s'arranger de façon qu'il se vaporise de suite sans rencontrer la paroi du vase à l'état liquide ; les parois n'étant soumises qu'à l'action du mélange dissocié sont moins corrodées.

M. Winkler propose l'emploi de cornues à gaz, ou de cornues droites, disposées par séries dans un même fourneau. Le gaz se rendrait dans un réfrigérant qui retiendrait l'acide non décomposé et une partie de l'eau. On obtiendrait un liquide marquant 15 à 20° B et saturé d'acide sulfureux qu'on enverrait aux chambres de plomb. Les gaz seraient ensuite desséchés dans une tour à coke par un courant d'acide sulfurique à 60°, puis envoyés dans une moufle remplie de tubes en grès contenant l'amiante platinée. L'acide anhydre formé serait conduit par un tube émaillé soit dans une chambre de condensation, soit dans une tour arrosée avec de l'acide sulfurique à 66° qui, en l'absorbant, se transformerait en acide fumant.

M. Winkler estime que, dans une cornue de la dimension ordinaire des cornues à gaz, on pourrait décomposer 14 kilogr. d'acide sulfurique par heure : ainsi avec un four à cinq cornues, on décomposerait 1800 kilogr. par jour, ce qui, en admettant le rendement de 75 pour 100, trouvé en petit, fournirait 1000 kilog. d'acide anhydre, ou, par condensation dans l'acide à 66°, 2500 kilogr. d'acide fumant.

Les tubes en grès remplis d'amiante ne peuvent se boucher, puisqu'il n'y arrive aucune matière solide ; mais d'après le compte rendu d'essais faits en grand par l'Administration royale des usines de Freyberg [1], l'arsenic contenu dans l'acide sulfurique employé fait perdre rapidement à l'amiante platiné son pouvoir, en formant de l'arséniure de platine. Or on n'arrive jamais à précipiter complètement l'arsenic par l'hydrogène sulfuré dans les appareils actuellement employés dans ces usines.

En même temps que M. Winkler publiait ses recherches, MM. W. Stevens Squire

1. *Deutsche Industriezeitung*, 1877.

et Messel, de Londres, brevetaient (mars 1878) un appareil pour la fabrication de l'acide sulfurique anhydre.

Une tour remplie de briques creuses est chauffée intérieurement par la combustion d'un courant de gaz amené par un tuyau mobile, alimentée par deux jets d'air latéraux. Lorsque la garniture de la tour est au rouge vif, on retire les tuyaux à gaz et à air, et on injecte par la partie supérieure un jet de vapeur surchauffée, jusqu'à ce que celle-ci sorte par l'orifice latéral servant à l'introduction du tuyau de gaz. L'acide carbonique et l'air étant ainsi complètement expulsés, on ferme aussi cet orifice.

Dans l'appareil ne contenant plus que de la vapeur, on injecte, au moyen de deux tubes de platine pénétrant par la partie supérieure, de l'acide sulfurique concentré, pulvérisé par un mélange gazeux d'acide sulfureux et d'oxygène.

Les produits de la dissociation chassent la vapeur d'eau et arrivent dans l'appareil de condensation. Ils traversent d'abord un cylindre horizontal en plomb où la chaleur des gaz concentre l'acide sulfurique venant de la tour à dessécher et met en liberté l'acide sulfureux dissous; les gaz montent ensuite dans une petite tour de plomb remplie de coke, puis dans des tuyaux servant de refrigérants. L'eau qui s'y condense est rejetée après avoir été privée par un courant de gaz chauds de l'acide sulfureux dissous, et s'écoule par un tuyau sur le canal horizontal de tête. Les gaz refroidis sont enfin complètement desséchés dans une tour à coke par un courant d'acide sulfurique et celui-ci se rend dans le premier tuyau pour s'y concentrer et perdre son acide sulfureux.

Le mélange pur et sec d'oxygène et d'acide sulfureux arrive enfin dans l'appareil de régénération, où il parcourt un long circuit entre des dalles réfractaires, portant de l'amiante platinée. Cet appareil est muni d'un pyromètre. Il est chauffé directement.

Les vapeurs d'acide anhydre se rendent dans une tour où elles sont absorbées par de l'acide sulfurique au maximum de concentration qui circule sur des cascades, disposées comme d'habitude.

Quand la température de la tour de décomposition devient trop basse pour que la dissociation y soit active, on interrompt l'opération, on purge l'appareil par un jet de vapeur et on recommence à chauffer.

On pourrait aussi bien préparer le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène par la calcination du sulfate de fer ou d'autres sulfates anhydres à une température élevée. Les gaz obtenus n'auraient pas besoin d'être desséchés avant d'aller à l'appareil de régénération. M. Neale a breveté ce procédé (mars 1876); mais il doit y avoir une grande difficulté à faire cette calcination dans de vastes appareils, puisque nous avons vu qu'en Bohême on continue à calciner le sulfate de fer dans des cornues de petite dimension.

La fabrication de l'acide fumant n'est plus le monopole de la maison Starck; elle a été montée dans plusieurs usines, notamment la Badische Soda und Anilin fabrik à Ludwigshafen, les usines Majert et C[ie] à Schlebusch, G. Zimmer à Mannheim, et dans l'usine Scheurer-Kestner à Thann. Les procédés employés sont gardés secrets, mais il est probable que dans plusieurs de ces usines on emploie le procédé de Winkler ou celui de Squire et Messel plus ou moins modifiés. Toutefois l'usine Zimmer distille simplement l'acide fumant pour obtenir l'acide anhydre.

L'acide sulfurique fumant ou solide s'expédie dans des tonneaux de fer-blanc contenant généralement 60 kilogr.

L'acide huileux, ou celui qui est cristallisé et dont la formule répond à $2SO^3,HO$ deviennent complètement liquides à la température de 30°. Il n'en est pas de même de l'acide solide dont la composition se rapproche de celle de l'acide anhydre. Une partie se liquéfie, tandis que le reste prend l'aspect de coton mouillé, et n'arrive jamais à l'état parfaitement liquide à cette température. C'est ce qui a fait admettre l'existence de deux modifications isomériques de l'acide sulfurique, dont la fusibilité serait très différente (Marignac, Schulz-Sellack) ; mais Weber a montré que l'acide anhydre pur et parfaitement exempt d'eau forme à une température moyenne un liquide bouillant à 46°,2, qui, par le refroidissement, se solidifie en longs cristaux prismatiques, transparents, semblables au salpêtre, fondant complètement à 14°,8. La présence de quelques traces d'humidité détermine la production des longues aiguilles bien connues, blanches, opaques, ressemblant à l'amiante, qui ne laissent pas se liquéfier, sans quelque résistance, un résidu tout particulier, d'aspect gélatineux. Toutefois la composition de la partie fondue et de la partie solide est à très peu près la même. Aussi dans les essais d'acide solide peut-on se borner à étudier la composition de la partie liquéfiée.

Essai de l'acide fumant. — Pour titrer l'acide fumant, ou l'acide solide, en partie liquéfié par la chaleur, on prend avec une pipette chaude de 5 à 10 centim. cubes terminée par une poire en caoutchouc, un échantillon que l'on verse rapidement dans une capsule de platine recouverte de suite. On pèse et on fait tomber la capsule dont on a légèrement soulevé le couvercle dans un gobelet de verre rempli jusqu'au tiers avec 100cc· d'eau bouillie et refroidie à l'abri de l'air. On recouvre de suite avec une plaque de verre pour empêcher les projections, puis on titre par la méthode ordinaire. Si l'on veut doser en même temps l'acide sulfureux contenu dans l'acide fumant, on distille le liquide acide et on reçoit les vapeurs dans une solution d'iode au dixième, colorée par l'amidon, que l'on achève de décolorer avec une solution titrée d'hyposulfite de soude (Becker Chem. Zeitung, 1880), ou bien on détermine sur une portion mesurée à part de la dissolution la teneur en acide sulfureux au moyen du permanganate de potasse.

Pour cette opération un peu délicate, Möller préfère faire tomber l'acide à titrer dans un tube à réaction ayant 15 millimètres de diamètre et 35 centim. de long, fermé par un bouchon de caoutchouc que traverse un petit tube de verre que l'on peut fermer au moyen d'un chaperon de caoutchouc. On fait tomber par ce tube l'eau goutte à goutte d'abord, puis en filet mince. Quelque violente que soit la réaction, on ne perd jamais d'acide par projections, et les vapeurs se condensent sur les parois sans atteindre le bouchon. La dissolution terminée, on remplace le tube de verre par un tube à dégagement et on chauffe pour faire passer l'acide sulfureux à doser dans la solution d'iode.

M. Winkler a dressé la table suivante donnant la composition des acides fumants, encore fluides à la température ordinaire.

Dans la colonne *a* est la densité à 20°.

Dans les colonnes *b* sont indiquées la teneur totale en acide anhydre et la teneur en eau.

Dans les colonnes *c*, on trouve la teneur en acide anhydre distillable et la teneur

en acide à 66° ordinaire. L'acide à 66° contient 75,51 p. 100 de SO^3 et 24,69 p. 100, HO. Le rapport de ces deux corps est donc $\frac{HO}{SO^3} = \frac{1}{3,0502.}$ Si donc l'on appelle S la teneur totale en acide anhydre d'un acide fumant, déterminée par l'analyse volumétrique, le taux d'anhydre existant en surplus de l'acide à 66° est :

$$SO^3 = S - (100\text{-}S)\ 3,0502.$$

Les colonnes *d* indiquent le taux en acide anhydre distillable, le taux d'acide à 66° et la quantité d'eau en excès. Si l'on ajoute de l'acide anhydre à de l'acide sulfurique ordinaire, le premier est d'abord employé à former de l'acide monohydraté HO,SO^3, et, tant qu'il en est ainsi, on ne peut retirer d'acide anhydre par distillation. Dès que l'excès d'eau est saturé, il commence à se produire de l'acide fumant, donnant par distillation de l'acide anhydre. L'acide monohydraté contient 81,63 pour 100 de SO^3 et 18,37 pour 100 HO. Le rapport entre ces deux corps est donc : $\frac{HO}{SO^3} = \frac{1}{4,444}$ Si donc l'on appelle S la teneur totale en acide anhydre d'un acide fumant, on trouve le taux d'anhydride distillable existant en surplus du monohydrate SO^3,HO par la formule :

$$SO^3 = S - (100\text{-}S)\ 4,444.$$

a	*b*		*c*		*d*		
	TENEUR EN		TENEUR EN		TENEUR EN		
POIDS spécifique à 20°.	SO^3	HO	SO^3	acide ordinaire à 66°.	anhydride SO^3 distillable.	Monohydrate SO^3,HO.	Eau en excès sur le monohydrate
1,835	75,31	24,69	»	100,00	»	92,25	7,75
1,840	77,38	22,62	8,39	91,61	»	94,79	5,21
1,845	79,28	20,72	16,08	83,92	»	97,11	2,89
1,850	80,01	19,99	19,04	80,96	»	98,01	1,99
1,855	80,95	19,05	22,85	77,15	»	99,16	0,84
1,860	81,84	18,16	26,45	73,55	1,54	98,46	»
1,865	82,12	17,88	27,57	72,43	2,66	97,34	»
1,870	82,41	17,59	28,76	71,24	4,28	95,72	»
1,875	82 63	17,37	29,95	70,05	5,44	94,56	»
1,880	82,81	17,19	30,38	69,62	6,42	93,58	»
1,885	82,97	17,03	31,03	68,97	7,29	92,71	»
1,890	83,13	16,87	31,67	68,33	8,16	91,84	»
1,895	83,43	16,57	32,52	67,48	9,34	90,66	»
1,900	83,48	16,52	33,09	66,91	10,07	89,93	»
1,905	83,57	16,43	33,46	66,54	10,56	89,44	»
1,910	83,73	16,27	34,10	65,90	11,43	88,57	»
1,915	84,08	15,92	35,52	64,48	13,33	86,67	»
1,920	84,56	15,44	37,27	62,73	15,95	84,05	»
1,925	85,06	14,94	39,49	60,51	18,67	81,33	»
1,930	85,57	14,43	41,56	58,44	21,34	78,66	»
1,935	86,23	13,77	44,23	55,77	25,65	74,35	»
1,940	86,78	13,22	46,46	53,54	28,03	71,97	»
1,945	87,13	12,87	47,88	52,12	29,94	70,06	»
1,950	87,41	12,59	49,01	50,99	31,46	68,54	»
1,955	87,65	12,35	49,98	50,02	32,77	67,23	»
1,960	88,22	11,78	52,29	47,71	35,87	64,13	»
1,965	88,92	11,08	55,13	44.87	39,68	60,32	»
1,970	89,83	10,17	58,81	41,19	44,64	55,36	»

Quelques fabricants peu consciencieux ajoutent du sulfate de soude à l'acide fumant, pour faire paraître plus élevée la teneur en acide solide : aussi est-il prudent, quand on ne connaît pas la provenance d'un acide, d'examiner comment il se liquéfie sous l'action de la chaleur, et quel résidu il abandonne par évaporation à sec.

BIBLIOGRAPHIE.

Pelouze et Frémy. — Traité de chimie.
Richardson. — Chemical technology.
Knapp. — Chimie technologique, traduction Debry et Mérijot.
Schwarzenberg. — Chemische Producte.
Payen. — Précis de chimie industrielle.
Kerl-Stohmann. — Chimie, t. VI.
Wagner et Gautier. — Chimie industrielle.
Muspratt. — Dictionary of chemistry.
Lunge et Naville. —Fabrication de la soude
Dictionnaire de Wurtz.
Mène. — Comptes rendus, 29 avril 1867.

Lomas. — A manual of the alcali trade.
Rapport du jury international sur l'Exposition de Paris de 1867.
Rapport du jury international sur l'Exposition de Paris de 1878.
Rapport français sur l'Exposition de Vienne.
A. Girard et H. Morin. — Annales de chimie et de physique, 1876, t. VII, p. 229
Calvat et Johnson. — Comptes rendus, t. LVI, p. 140.
Hasenclever. — Wagner's Jahr., 1872, p. 239.
Bauer. — Wagner's Jahr., 1875, p. 564.
Rapport de la commission d'enquête belge sur les fabriques de Produits chimiques.
Scheurer-Kestner et Rosenthiel. — Sur la marche des fours à pyrite, Bulletin de la Société chimique, t. IX, p. 43.
Scheurer-Kestner. — Sur la production de l'acide sulfurique anhydre dans les fours à pyrite. Bulletin de la Société chimique, 1875, p. 347.
Scheurer-Kestner. — Sur l'attaque des vases de platine, Comptes rendus, 1875.
Winkler. — Untersuchungen über eine ch. Vorg. in den Gay-Lussacschen Condensation-Apparaten.
Berzelius. — Traité de chimie, t. II.
Péligot. — Annales de chimie et de physique, 1844, t. XII, p. 263.
Bineau. — Annales de chimie et de physique, 1848, t. XXIV, p. 242
Weher. — Poggendorf's Annalen, CXXVII, p. 543 et CXXX, p. 329.

SULFURE DE CARBONE

Le sulfure de carbone se produit par la réaction du charbon sur la vapeur de soufre au rouge *modéré*, ou bien par la distillation de certains sulfures métalliques avec du charbon.

FABRICATION PAR LE SOUFRE.

M. Deiss a créé l'industrie du sulfure de carbone, et est arrivé à en faire un produit à bon marché.

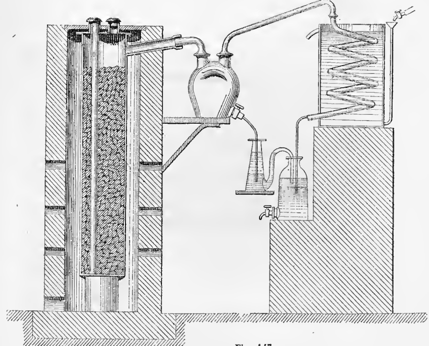
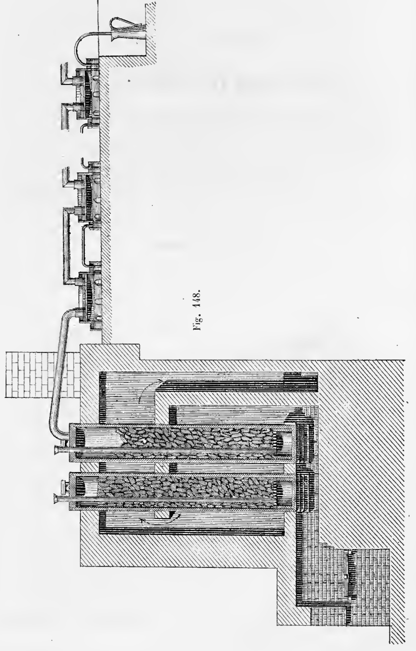


Fig. 147.

Les premiers appareils consistaient en un cylindre en fonte (fig. 147) produisant

environ 100 kilogrammes de sulfure de carbone par jour. Ce cylindre avait 2 mètres


Fig. 148.

de hauteur et $0^m,30$ de diamètre; il était établi sur un socle en pierre dans un fourneau. Sur le couvercle du cylindre étaient deux tubulures : dans l'une était mastiqué

un tube de porcelaine descendant jusqu'au fond et reposant sur une couche de charbon qui garnissait le fond du vase rempli de charbon. Ce tube servait à introduire le soufre de temps en temps. L'autre ouverture était destinée à restituer dans le cylindre le charbon dépensé. Les vapeurs de sulfure de carbone se dégageaient par un tube latéral H : le tube I les amenait dans une bonbonne de grès J, où la condensation commençait; le produit liquéfié s'écoulait dans un récipient florentin L rempli d'eau, et delà dans un vase M d'où on le puisait par le robinet *m*. Les vapeurs non condensées arrivaient dans un serpentin S, d'où ils coulaient dans le récipient R.

M. Deiss, dans son usine de Pantin, emploie dans un même fourneau quatre cylindres en terre réfractaire, dont la surface intérieure est vernissée pour prévenir les fuites (fig. 148).

Chaque cylindre a $1^m,80$ de hauteur et $0^m,50$ de diamètre intérieur. Au fond est un manchon concentrique haut de $0^m,15$ et portant une grille en terre réfractaire. A travers cette grille passe un tube vertical en argile, de 5 centimètres de diamètre, par lequel on introduit le soufre, ce tube traverse une des tubulures de l'obturateur. Une deuxième tubulure porte le tuyau de dégagement de 8 centimètres de diamètre : enfin une troisième ouverture plus grande (15 centimètres de diamètre) sert à l'introduction du charbon, elle est close pendant le travail. On introduit rapidement le charbon au moyen d'un entonnoir à large douille.

En vingt-quatre heures, on charge trois fois les quatre cylindres de charbon, et on laisse réchauffer l'appareil pendant une heure un quart après chaque charge. Une fois l'opération en marche, on introduit toutes les trois minutes deux cartouches contenant chacune 156 à 157 grammes de soufre grossièrement pulvérisé. On bouche de suite le tube par un tampon d'argile contenu dans un nouet de linge. On traite donc par four en vingt-quatre heures 500 kilogrammes de soufre.

Dans les fours de M. Deiss le foyer est en avant corps, la flamme lèche d'abord les fonds des cylindres, supportés sur des tasseaux de briques, puis elle circule autour des cylindres pour se rendre à la cheminée. Les cornues durent, en moyenne, deux mois.

Le réfrigérant consiste en 18 vases plats en tôle ou en zinc de $0^m,66$ de diamètre dont un est représenté (fig. 149). Chacun de ces vases communique avec le précédent et le suivant par des tubes recourbés. Les parois latérales s'élèvent à $0^m,10$ en dessus du couvercle de façon à former un petit bassin dans lequel coule de l'eau destinée au refroidissement. La partie inférieure de chaque vase ouverte et à bords échancrés plonge dans une cuvette plus large contenant de l'eau de façon à faire joint et à s'opposer à l'évaporation du sulfure de carbone. Les 12 premiers vases sont rangés en batteries de 4. On siphonne de temps en temps le sulfure de carbone

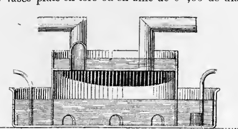


Fig. 149.

condensé, et, tous les huit jours, on enlève le soufre volatilisé et réuni dans les 4 premiers vases.

A la sortie du condenseur, les gaz et vapeurs non condensées passent dans des épurateurs semblables aux épurateurs à gaz où de la chaux pulvérulente absorbe l'acide sulfhydrique ; de là ils se rendent dans une cheminée de l'usine.

Dans la fabrique de Grenelle, on se sert d'un autre appareil imaginé par M. Gérard (fig. 150).

La cornue consiste en un cylindre en fonte à base elliptique de 2 mètres de hauteur. La section a 1 mètre sur $0^{m},40$. La paroi est épaisse de 4 centimètres et consolidée par quatre nervures. Cette cornue repose sur une voûte à claire-voie, par laquelle les gaz s'élèvent pour lécher toutes les parois extérieures. Les carneaux verticaux ont une section suffisante pour que la flamme ne touche pas la cornue qui est ainsi chauffée par le rayonnement de l'enveloppe en briques courbes. Une cornue ainsi installée peut durer deux ou trois mois. Les gaz chauds s'échappent par des ouvreaux situés à la partie supérieure.

A la partie inférieure de la cornue est un ajutage latéral à bride fermant par un clapet de fonte à charnière que l'on soulève pour charger le soufre.

Le fond supérieur de la cornue porte une hausse en fonte, fermée par un tampon en fonte, qui sert à l'introduction du charbon. Une tubulure latérale de cette hausse se prolonge par un tube incliné aboutissant à un récipient intermédiaire en tôle, destiné à recueillir le soufre volatilisé, et dont toute la partie inférieure est mobile. En cours de travail, le fond est maintenu par une armature à tiges vissées.

Au bout du tube à dégagement est un obturateur que l'on ôte pour boucher le tube avec un tampon en linge humide, quand on veut intercepter la communication entre la cornue et le réfrigérant.

Le réfrigérant proprement dit consiste en trois vases cylindriques communiquants et superposés, plongés dans une bâche pleine d'eau constamment renouvelée. Les vapeurs arrivent dans le récipient inférieur, qui reçoit tous les produits condensés, et qu'on vide à volonté par le tube à robinet N. Enfin les gaz s'échappent par un tube vertical.

Pour mettre l'appareil en route, le matin on introduit dans la cornue 7 hectolitres de braise à l'aide d'un entonnoir en tôle. On bouche de suite la hausse, et on chauffe de façon à porter le charbon au rouge. On introduit alors graduellement, par la tubulure latérale, du soufre à raison de $1^{k},375$ par trois minutes, pendant dix heures : le feu est maintenu pendant la nuit de façon à éliminer complètement le soufre. Le lendemain matin, on bouche la communication de la cornue et du condenseur, on enlève le soufre contenu dans le vase intermédiaire, on charge la cornue de braise, et lorsque la température est remontée au rouge on commence les additions de soufre.

Chaque appareil donne, en vingt-quatre heures, 258 kilogrammes de sulfure de carbone, pour 217 kilogrammes de soufre réellement utilisés (sur 275 employés dont 35 repris) et 41 kilogrammes de braise utilisés sur 110 kilogrammes employés.

A Swoszowice, on emploie une cornue verticale en fonte, garnie intérieurement et extérieurement d'argile réfractaire jusqu'à une certaine hauteur. Elle a une section elliptique de $1^{m},33$ sur $0^{m},95$. On introduit le soufre comme dans l'appareil de Deiss, par un tube qui traverse le couvercle et descend jusqu'en bas. Le con-

denseur consiste en 3 vases analogues à ceux de M. Deiss. On charge l'appareil de

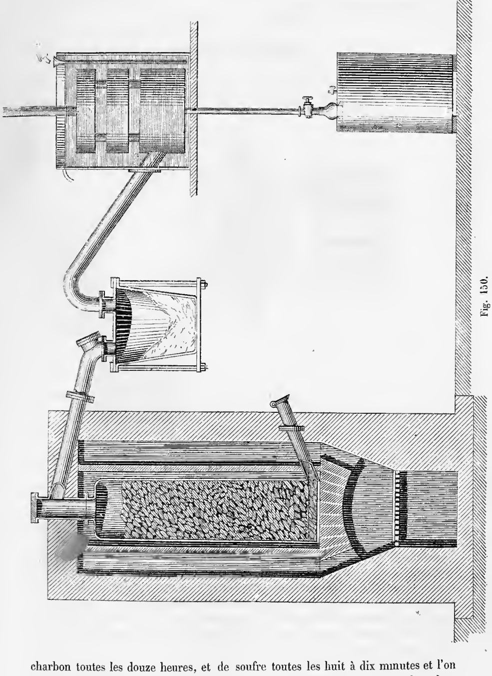


Fig. 150.

charbon toutes les douze heures, et de soufre toutes les huit à dix minutes et l'on obtient 400 kilogrammes de sulfure de carbone par vingt-quatre heures. Quand on

emploie du soufre non raffiné, on nettoie la cornue toutes les deux semaines, avec du soufre raffiné tous les deux mois. Des cornues bien soignées produisent dix fois leur poids de sulfure de carbone.

FABRICATION PAR LES PYRITES.

MM. E. et L. Labois ont breveté un appareil (fig. 151) pour la préparation de l'acide sulfurique et du sulfure de carbone au moyen des pyrites. Les pyrites,

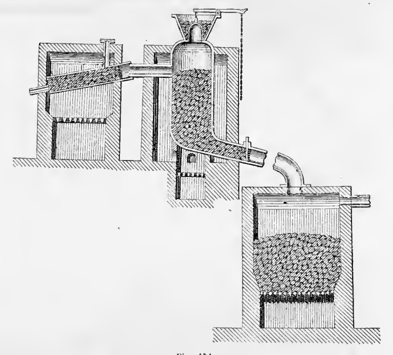


Fig. 151.

mélangées avec une proportion convenable de charbon de bois ou de braises sont introduites par la trémie *c* dans une cornue verticale *b* chauffée à la houille sur tout son développement. Les vapeurs dégagées sont encore chauffées dans un tuyau *s*, où la réaction s'achève, et elles vont ensuite aux appareils ordinaires de condensation. Lorsqu'on reconnaît que les pyrites ont perdu 15 p. 100 de leur poids, on ferme le registre *s* et, en ouvrant le registre réfractaire *r*, on fait tomber la matière épuisée par le tuyau *e* dans le four à pyrites *i* où le grillage achève de dépouiller les pyrites de leur soufre. Dès que l'on reconnaît qu'il tombe dans le four de la pyrite fraîche, on ferme le registre *r* et on charge de nouvelle pyrite dans la cornue.

RENDEMENT DE LA FABRICATION.

Voici, d'après Payen, le compte de fabrication du sulfure de carbone en supposant deux appareils Deiss, fonctionnant à raison de six jours par semaine :

	Soufre 1000 kilogr. à 20 fr. les 100 kilogr.	200
	Braise 300 kilogrammes	40
Main-d'œuvre.	4 hommes de jour 4 de nuit 2 enfants pour piler le soufre	44
	4 enfants pour préparer le papier 4 pour emplir les cartouches	12
	Coke 40 hectolitres à 1 fr. 20	48
Frais de rectification, de réparations, de nettoyage et intérêt.		40
		384
A déduire le soufre repris 150 kilogrammes		30
800 kilogrammes de sulfure de carbone coûtent		354
100 kilogrammes		44,25

D'après les chiffres ci-dessus, la perte de carbone serait environ de 52 pour 100 (abstraction faite des cendres) et la perte en soufre de 17,6 pour 100 (800 kilogrammes de sulfure de carbone équivalent en effet à 1263 kilogrammes de carbone et à 6737 kilogrammes de soufre).

Le sulfure de carbone brut, obtenu par l'une ou l'autre des méthodes indiquées ci-dessus, contient de 8 à 12 pour 100 de soufre en dissolution, et de l'hydrogène sulfuré, ainsi que du protosulfure de carbone et probablement des combinaisons de carbone, de soufre et d'oxygène à odeur très désagréable.

Rectification du sulfure de carbone. — On purifie le sulfure de carbone en le rectifiant dans un alambic en zinc ou en tôle galvanisée chauffé au bain-marie, ou à la vapeur. On additionne la liqueur à rectifier de chlorure de chaux pour détruire l'hydrogène sulfuré. On obtient du sulfure de carbone presque pur, en le distillant plusieurs fois sur une huile grasse pure.

Le sulfure de carbone est recueilli sous une couche d'eau d'une dizaine de centimètres pour empêcher son évaporation. M. Deiss a adopté l'appareil représenté (fig. 152) pour la régénération du sulfure de carbone employé en grand comme dissolvant. La chaudière distillatoire, en tôle galvanisée, est à fond plat. Elle a $3^m,50$ de long, sur $1^m,65$ de large et 40^c de profondeur aux bords. Elle contient 3000 kilogrammes de sulfure brut. Le chauffage est effectué par deux tubes circulant au fond, et branchés sur un tuyau de vapeur : la vapeur condensée retourne aux générateurs. La chaleur latente de vaporisation du sulfure de carbone n'étant que 96,9, il est bon de couvrir de cendres le couvercle de la chaudière, pour s'opposer à la facile condensation des vapeurs. Lorsque le sulfure de carbone est distillé, on injecte la vapeur par deux tubes percés de trous qui portent la chaudière à 100°,

de façon à évaporer les dernières traces de sulfure de carbone. Ensuite on peut nettoyer la chaudière, et enlever les matières dissoutes restant après l'évaporation.

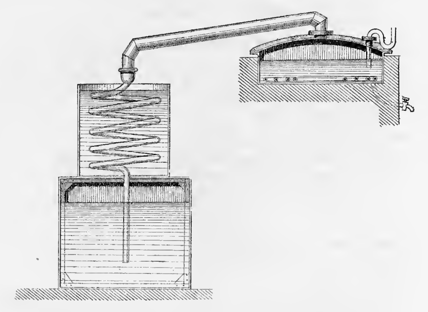


Fig. 152.

Les vapeurs sont dirigées par 6 à 9 gros tuyaux dans le même nombre de serpentins, et le sulfure de carbone condensé est reçu dans un réservoir en tôle plombée, sous une couche d'eau.

On peut compter que 100 kilogrammes de vapeur d'eau vaporisent 650 kilogrammes de sulfure de carbone.

Les produits de la distillation peuvent être fractionnés, les premiers contiennent les plus fortes proportions de sulfures volatils à odeur forte, puis vient le sulfure de carbone presque pur, enfin du sulfure de carbone entraînant des traces de soufre.

Emmagasinement du sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone rectifié est expédié dans des fûts en tôle ou en zinc (fig. 153) ayant 75 centimètres de haut et $0^m,60$ de diamètre. Ces fûts contenant un liquide très volatil et dont les vapeurs sont éminemment toxiques et inflammables, il faut prendre des précautions toutes particulières pour leur remplissage, leur emmagasinement et leur vidange. On doit les disposer dans des magasins isolés et bien ventilés.

Pour les remplir, on introduit par la tubulure supérieure un tuyau en zinc à collerette repliée, qui recouvre les bords de l'ajutage; on rend le joint étanché en collant une bande de papier tout autour. Ce tuyau descend jusque dans une petite poche cylindrique fixée au fond inférieur.

Quand on veut introduire le sulfure de carbone dans ce vase, on ouvre le robinet à air fixé à la partie supérieure, et on verse le liquide par le tuyau plongeur. On ferme ensuite le robinet et on verse dans le tube un peu d'eau pour prévenir l'éva-

poration : par surcroît de précaution, on recouvre le tuyau d'une plaque de verre ou d'ardoise.

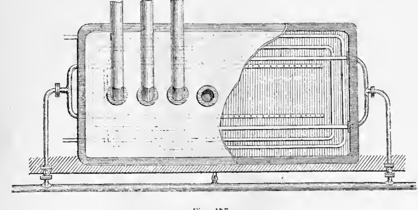


Fig. 153.

Si le fût doit voyager, on enlève le tube et on visse sur la tubulure un tampon en fer serrant sur un caoutchouc.

On soutire le sulfure de carbone en introduisant dans le tube un siphon à robinet, préalablement amorcé.

Applications du sulfure de carbone. — Le sulfure de carbone sert comme dissolvant du chlorure de soufre pour la vulcanisation du caoutchouc. Il est également employé pour la préparation de colles à base de caoutchouc. Le mélange de sulfure de carbone et de bioxyde d'azote brûle avec une flamme bleue intense, douée de propriétés chimiques remarquables, qui l'ont fait employer en photographie.

Nous avons déjà vu que ce corps est utilisé, comme dissolvant du soufre pour l'extraction de ce corps de minerais pauvres ou se prêtant mal aux autres méthodes.

Le sulfure de carbone étant un dissolvant général des résines et des corps gras, on a commencé à l'utiliser pour l'extraction de ces substances depuis qu'il est fabriqué à un prix abordable.

L'extraction de l'huile par voie de dissolution des olives, et marcs d'olives, du colza, des graines de navettes, de lin, de chanvre, de coton donne un produit d'une grande pureté. Ce procédé est monté sur une grande échelle à Moabit près Berlin, à Ludwigshafen, à Stargardt en Pologne pour le traitement du colza, du lin, du coton, de la noix palmiste, etc. M. Deiss a établi à Pantin, à Marseille, à Bruxelles, à Londres, à Paris, à Lisbonne et à Séville, des fabriques pour l'extraction de l'huile d'olive des marcs pressés. On extrait aussi les corps gras des *glycérines goudronneuses* provenant de la saponification sulfurique, des cambouis, des étoupes et chiffons gras, des résidus lavés et pressés de l'extraction de la cire d'abeille, des résidus d'épuration des huiles traitées par l'acide sulfurique, des pains de créton, etc. On emploie pour cela des appareils analogues à celui qui est représenté (fig. 154) et que M. Moussu a construit pour le traitement des roches bitumineuses et sulfurifères. Dans cette méthode, on chasse après épuisement, le sulfure de carbone qui imbibe la matière inerte, en la portant à 100° par un courant de vapeur.

Le même procédé peut être employé pour l'extraction des corps gras contenus dans

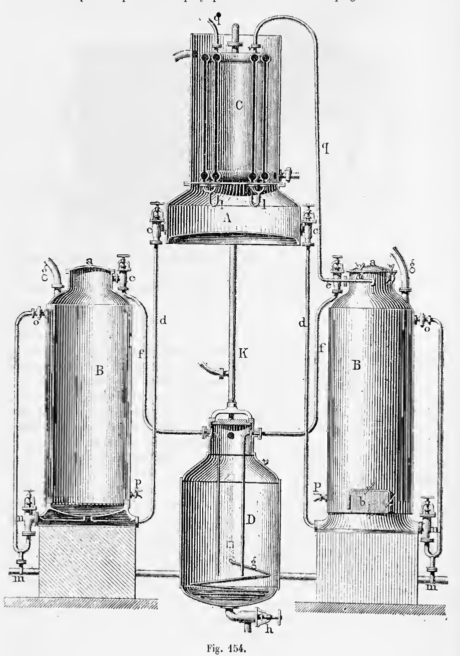


Fig. 154.

les os spongieux : on retire ainsi 10 à 12 pour 100 de matières grasses qui eussent échappé au procédé ordinaire par l'ébullition. Ces os sont ensuite très propres à la

fabrication du noir animal, mais on ne peut les employer pour faire de la gélatine, car la matière organique se trouve modifiée par l'action successive du sulfure de carbone et de la vapeur d'eau à 100°, et perd sa cohésion.

Pour la même raison, le traitement indiqué ci-dessus ne peut s'appliquer au dégraissage des laines. MM. Moison et Jérôme, à Mouy (Oise), ont heureusement modifié ce procédé en lavant au sulfure de carbone la laine fortement comprimée, puis enlevant le dissolvant, après la fin de l'opération, par un courant d'air chauffé à 70°. On traite ainsi, avec plein succès, les laines goudronnées provenant de la marque des moutons et qui étaient perdues autrefois (les goudrons sont employés comme combustibles).

Dans la méthode de Gélis, le sulfure de carbone est employé à préparer du sulfocarbonate d'ammoniaque AzH^5CS^2, puis on transforme celui-ci en sulfocyanure de potassium, et celui-ci est transformé en prussiate de potasse et sulfure de fer par calcination avec du fer.

Les vapeurs du sulfure de carbone étant éminemment vénéneuses, Doyère l'a employé pour préserver les grains ensilés des ravages causés par les charançons et autres insectes.

Depuis que nos vignobles sont envahis par le phylloxera, le sulfure de carbone est employé sur une grande échelle pour préserver nos vignobles contre l'attaque du redoutable parasite. Sur le conseil de M. Dumas, on emploie également avec succès le sulfocarbonate de potasse, qui, tout en jouissant des propriétés toxiques de son constituant, fournit en même temps aux radicelles de la vigne un engrais potassique puissant.

Sous l'influence d'un traitement judicieux et persévéramment poursuivi, les ceps, même les plus attaqués, sont débarrassés d'un assez grand nombre de parasites pour émettre de nouvelles radicelles, et porter de nouveau des fruits si l'on active la végétation par l'apport régulier d'engrais appropriés. Toutefois, si le plant est très affaibli, on ne constate la première année que le maintien de la couleur verte des feuilles, sans élongation des pousses; mais, dans les vignes vigoureuses, le sulfocarbonate aidé par les engrais maintient l'état antérieur, et détermine le développement du bois et la fructification.

Il ne faut jamais perdre de vue, dans l'application des insecticides à base de sulfure de carbone, qu'en doses massives, ils sont aussi nuisibles à la plante qu'au parasite. On doit donc apporter le plus grand soin à doser et à répartir uniformément l'insecticide. Il ne faut pas dépasser en général la dose de 25 grammes de sulfure de carbone par mètre carré, soit 250 kilogrammes par hectare.

L'époque de l'application doit être choisie avec une grande attention. Autant que possible, il ne faut pas appliquer l'insecticide pendant que la vigne est en sève. Les radicelles peuvent être desséchées par l'action toxique du sulfure de carbone.

Enfin l'état du sol joue aussi un rôle important. Si la terre est fortement imprégnée d'humidité, les ceps traités peuvent être tués, sans doute par l'action de la solution du sulfocarbonate dans l'eau souterraine.

BIBLIOGRAPHIE.

Payen. — Précis de chimie industrielle.
Wagner et Gautier. — Nouveau Traité de chimie industrielle.
Wurtz. — Dictionnaire de chimie.
Labois. — Dingler's Journal, B. 238, S. 321.
Delachanal et Mermet. — Lumière au sulfure de carbone, Comptes rendus de l'Académie, 79, 1078
Nawratil. — Dingler's Journal, B. 227, S. 289-297.
Winkler. — Dingler's Journal, B. 228, S. 228-236.
De Georges. — Comptes rendus de l'Académie, LXXXIV, p. 1368.
Marès. — Comptes rendus de l'Académie, LXXXIV, p. 1440.
Congrès phylloxérique de Bordeaux. — Rapport sur les sulfocarbonates.
Weigell. — Dingler's Journal, B. 226, S. 647.

DEUXIÈME PARTIE

SALPÊTRE ET ACIDE NITRIQUE

SALPÊTRE

HISTORIQUE.

Le salpêtre paraît avoir été inconnu aux anciens. Ce qu'ils appelaient *nitrum* était vraisemblablement constitué par des efflorescences de carbonate de soude naturel. Il semble que c'est en Orient que ce corps a d'abord été découvert. Au commencement du huitième siècle, Geber et Marcus Græcus décrivirent sous le nom de *sal petræ* un corps fusant sur les charbons ardents et qui est incontestablement notre salpêtre actuel. A une époque plus rapprochée, on crut, par analogie de provenance (efflorescence à la surface de certains sols), que ce corps était une variété du nitrum des anciens, et nous le voyons désigné sous le nom de *sal nitri* dans les ouvrages de Raymond Lulle (treizième siècle), et d'*halinitrum* dans ceux d'Agricola (seizième siècle). Depuis, on lui a appliqué improprement le nom de *nitre*.

On conserve, dans le langage courant, le nom de *salpêtre* au nitrate de potasse, tandis qu'on appelle *salpêtre du Chili* le nitrate de soude qui nous arrive maintenant en grande abondance de l'Amérique du Sud.

Une petite partie du salpêtre employé dans l'industrie provient de phénomènes naturels en activité permanente (salpêtre de l'Inde, nitrières naturelles ou artificielle); la majeure partie est retirée maintenant de gisements, dus à des causes qui ont depuis longtemps disparu. C'est le cas des gisements de salpêtre de l'Amérique méridionale.

Salpêtre du Chili. — Les principaux gisements de nitrate de soude exploités dans l'Amérique du Sud existent dans la province de *Tarapaca* (Pérou), entre 19° et 21° de latitude sud. Dans cette province règne un plateau désert (*Pampa negra*), limité à l'est par les Andes, à l'ouest par une chaîne littorale qui ne dépasse pas en moyenne 1700 mètres au-dessus du niveau de la mer. Cette chaîne est uniquement formée de granites, de porphyres et de trachytes. C'est sur son versant oriental que s'étendent les *calicheras*, immenses gisements de salpêtre qui règnent jusque dans la région des hauts plateaux au milieu d'un vrai désert, dépourvu de végétation, et recouvert de phonolithes plus ou moins volumineux. Ces gisements sont à une altitude moyenne de 1000 mètres. Ils sont plus riches dans la direction N. que vers le sud.

Le développement énorme qu'a pris au Pérou l'exploitation du salpêtre engagea à explorer le désert d'*Atacama* en Bolivie, où des conditions topographiques et géologiques analogues faisaient pressentir l'existence d'autres gisements. Ces recherches

amenèrent la découverte des *calicheras* de Toco sur la rive gauche du rio Loa, et de Salinas sous le tropique du Capricorne, en 1873, et déterminèrent dans ces régions désertes la création de plusieurs centres industriels de grande importance. La carte (fig. 155) montre la position des exploitations les plus considérables.

Il semble que les gisements de Salinas ont dû être lessivés, en partie, soit par de fortes pluies, soit par des eaux descendant de la Cordillère, ainsi que l'indiquent des brèches innombrables en forme d'entonnoir pratiquées dans la couche qui recouvre le caliche et le lit encore reconnaissable d'un cours d'eau, qui a dû couler autrefois des pampas de Salinas (120 kilomètres de la côte) jusqu'à une cuvette formée par le versant oriental des collines, à 24 kilomètres d'Antofogasta. Là les eaux salpêtrées s'évaporèrent peu à peu, et formèrent le gisement d'*el Carmen*, reposant directement sur le porphyre, et recouvert d'une couche de sable de quelques centimètres d'épaisseur, qui a dû être apporté par les vents du S.-O.

Vers 1876, la découverte de nouveaux gisements au Chili fit concevoir de grandes espérances, mais leur étude a montré qu'ils avaient une valeur assez faible. Les *calicheras* sont très étendues, mais leur puissance est généralement minime, ou bien, quand leur épaisseur augmente, la qualité du *caliche* diminue. On trouve le salpêtre, d'une façon presque continue, depuis les pentes qui entourent au sud la vallée de *Cachiyuyal* jusqu'au 24e degré. La composition chimique du *caliche* varie beaucoup avec le lieu d'origine. Depuis le sud de la vallée de *Cachiyuyal* jusqu'à 25°35, la teneur moyenne est de 6 ou 7 p. 100 : le gisement n'est pas exploitable. Des pentes nord de cette vallée jusqu'aux vastes pampas d'*Aguas Blancas*, on trouve le *caliche;* il s'évanouit dans la direction du nord en même temps que son compagnon constant. Le sel marin est remplacé par le sulfate de soude et le sulfate de magnésie, mélangés à un sable feldspathique. Dans le sud de ce district se trouvent des gisements très vastes d'un sel parfaitement cristallisé, constitué par une combinaison de nitrate et de sulfate de soude, à laquelle M. Villanueva a donné le nom de nitro-glaubérite ($2\,NaO.SO^3 + 3\,NaO.AzO^5 + 3\,HO$).

Tous ces gisements ne sont pas également exploitables : ils ne peuvent l'être qu'à condition qu'on y trouve de l'eau et que la côte ne soit pas trop éloignée. Ces deux raisons ont limité, dans la province de Tarapaca, l'activité industrielle dans la région du centre que desservent les ports d'Iquique et de Patillos. En Bolivie, les seuls gisements qui aient été l'objet de tentatives sérieuses sont ceux del Carmen et de Salinas, dont les communications sont assurées par le port d'Antofogasta (Chimba); ceux du Toco, quoique paraissant très riches, n'ont pas été encore sérieusement exploités.

L'étendue recouverte par les *calicheras* dans la seule province de Tarapaca dépasse 116 000 hectares. La production est naturellement très variable d'un point à l'autre, elle atteint en moyenne 15 kilogrammes par mètre carré.

L'industrie des nitrates a pris dans ces régions un essor rapide depuis que le nitrate de soude est employé dans la fabrication des produits chimiques à la place du salpêtre, et que la découverte des gisements de chlorure de potassium de Stassfürt et d'Anhalt lui assure un débouché des plus importants ; enfin la fabrication des engrais composés en demande des quantités de plus en plus considérables. Ainsi l'exportation qui, lors de la découverte en 1825 de ces gisements, atteignait à

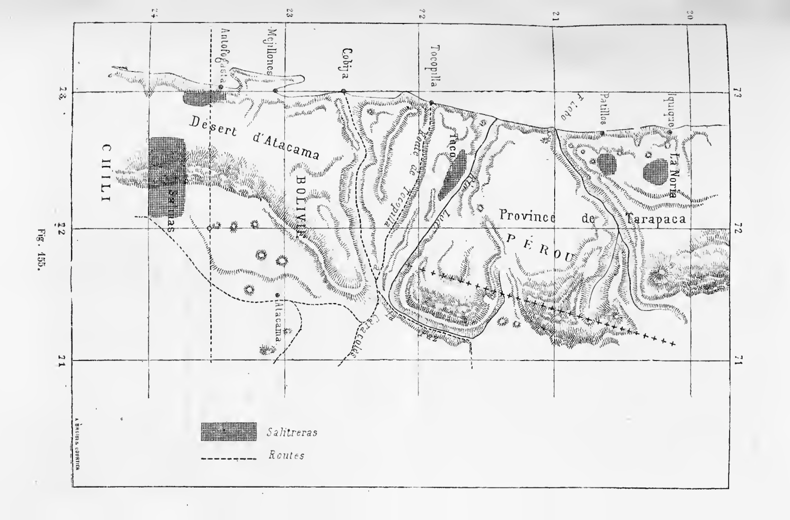

Antofogasta
Mejillones
Cobija
Tocopilla
Patillos
Iquique
Desert d'Atacama
CHILI
Salinas
BOLIVIE
Taco
Route de Tocopilla
Province de Tarapaca
PÉROU
La Noria
Atacama
Salitreras
Routes

Fig. 155.

grand peine 935 tonnes, s'élevait en 1868 à 87,000 tonnes, et en 1874 à 280,000 tonnes.

La recherche des gisements de nitrate ne nécessite pas de sondages, car ils se distinguent immédiatement par l'absence des phonolithes qui recouvrent au contraire le reste des Pampas, et par la présence de pierres de petites dimensions presque juxtaposées.

Une fois un gisement découvert, il faut avant tout se préoccuper de la question de l'eau, qui est, comme nous l'avons dit, une condition capitale de l'exploitation : l'eau est presque toujours fournie par des nappes souterraines qui descendent des Andes, et règnent sous la Pampa à des profondeurs généralement considérables. Le manque d'eau empêche d'exploiter des gisements très riches d'ailleurs. Quant au combustible nécessaire à l'extraction, on le fait venir soit d'Angleterre, soit des mines de lignite du Chili.

Dans les différentes *calicheras*, le caliche se présente sous forme d'amas irréguliers, d'étendue généralement restreinte, mais qui couvrent parfois plusieurs hectares. La couche salpêtrée a une puissance qui varie de $0^m,20$ à 5 mètres mais qui en moyenne atteint 1 mètre. Généralement elle est recouverte d'une couche sableuse mince, puis d'une bande assez dure, cimentée par de l'argile, qui devient salifère dans le voisinage de la couche salpêtrée (*costra*). La costra a une puissance très variable; ainsi, dans les établissements de la province de Tarapaca, elle dépasse souvent une épaisseur de 1 mètre à $1^m,50$, tandis que, dans les gisements boliviens du Loa, l'épaisseur, qui ne dépasse pas $0^m,40$ en moyenne, se réduit parfois à $0^m,05$ ou $0^m,10$.

On trouve parfois deux couches superposées de *caliche;* dans ce cas la première est surtout riche en salpêtre, la seconde en sel marin; en certains points le salpêtre fait complétement défaut. Le caliche repose habituellement sur une couche de sel ordinaire, plus rarement sur de la terre glaise (*cora*) très compact.

A l'ouest des *calicheras* existent de vastes dépôts de chlorure de sodium (*salares*) dont quelques-uns peuvent être comparés par leur importance à nos gisements européens de sel gemme. A l'est, et en général dans les parties hautes, se rencontrent des gisements parfois très importants de borate de chaux et de boronatrocalcite, dont la formation paraît antérieure à celle du caliche, puisque celui-ci recouvre souvent le borate.

Le *caliche* et la *costra* qui le recouvre ont une dureté considérable, et rarement on peut en faire l'extraction autrement qu'à la mine.

On a reconnu plusieurs variétés de caliche que l'on rencontre parfois dans le même amas :

1° caliche terreux cristallisé, abondant au Pérou, titrant de 20 à 30 pour 100;
2° caliche terreux compact, fortement coloré, titrant de 40 à 45 pour 100;
3° caliche jaune (*azufrado*), riche en nitrate et coloré, par des iodates alcalins;
4° caliche blanc compact, titrant de 60 à 65 pour 100;
5° caliche blanc cristallisé, assez rare, composé de nitrate presque pur.

Les variétés cristallines, colorées, se dissolvent avec facilité, tandis que les qualités compactes et riches en chlorure de sodium sont d'un traitement plus long.

Le tableau suivant donne les résultats de quelques analyses de caliches.

	Caliche.					Costra.
	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*
Nitrate de soude	64.98	70.62	60.97	51.50	49.05	18.60
Iodate de soude . . . . } Iodure de sodium . . . . . . }	0.65	1.90	0.73	»	»	»
Iodure de sodium		»	»	traces	traces	»
Chlorure de sodium	28.69	22.39	16.85	22.08	29.95	33.80
Sulfate de soude	3.00	1.80	4.56	8.99	9.02	16.64
Chlorure de potassium	»	»	»	8.55	4.57	2.44
Chlorure de magnésium . . .	»	»	»	0.43	1.27	1.62
Sulfate de magnésie	»	0.51	5.88	»	»	»
Sulfate de chaux.	»	0.87	1.31	»	»	»
Carbonate de chaux.	»	»	»	0.12	0.15	0.09
Silice et oxyde de fer. . . . . } Matières insolubles. . . . . . }	2.60	»	»	0.90	2.80	3.00
Matières insolubles		0.92	4.06	6.00	3.18	20.10
Eau.		0.99	5.64	»	»	»
	99.90	100.00	100,00	98.57	99 99	96.29

a, analyse de Blake.

b, caliche blanc, analyse de Machattie.

c, caliche brun.

d, *e*, *f*, analyses de V. L'Olivier sur des échantillons du Toco.

Les chiffres suivants, relatifs au caliche du Chili, sont extraits du rapport officiel de l'ingénieur du gouvernement chilien Villanueva.

	a		*b*				*c*				*d*
Nitrate de soude. . . .	47.2 à	40.1	21.4	26.8	32.3	29.4	13.0	15.6	10.0	5.0	95.04
Chlorure de sodium. .	7.4	8.7	25.3	2.6	traces	traces	34.6	35.5	35.5	8.0	0.17
Sulfate de soude et eau combinée . .	26.7	28.2	53.3	55.6	21.0	47.6	48.2	21.7	22.5	74.0	3.94
Iodate de soude. . . .	»	»	»	0.22	»	»	0.43	»	0.58	»	0.014
Matières insolubles . .	18.7	53.0	0.3	14.8	41.7	23.0	3.7	27.2	31.4	9.0	0.21

a, 1er *Complex* entre Taltal et Paposa. La couche atteint une puissance moyenne de 0m,50 et une richesse moyenne de 32 p. 100 de salpêtre. Le sel brut est d'une couleur foncée.

b, *Caliche* contenant de la nitroglaubérite au S.-E. des mêmes gisements, à une centaine de kilomètres du port de Taltal.

c, 3e *Complex*. Gisements de *Aguas Blancas* (entre 24° 6′ et 24° 20′). Leur puissance atteint 1m à 1m50; ils contiennent de la thénardite et beaucoup de matières insolubles. A l'ouest de cette région on trouve du *caliche* titrant jusqu'à 28 p. 100 de nitrate de soude et contenant même des couches, très minces il est vrai, de sel pur, *d*.

Hypothèse de Nöller sur la formation des gisements de salpêtre. — Laissant de côté les théories qui rapportent la formation des immenses gisements dont nous venons de parler à l'action, sur des roches riches en silicate de soude, de l'acide nitrique formé par l'oxydation directe de l'azote atmosphérique sous l'influence des décharges électriques, si fréquentes dans la région des Tropiques, Nöller, et plus

tard M. G. Langbein[1], qui a eu longtemps l'occasion d'étudier le pays, cherchent l'origine du salpêtre dans la décomposition des varechs. On sait que la côte occidentale de l'Amérique du Sud est en voie de soulèvement constant, et l'étude des coquilles trouvées à de grandes hauteurs, ainsi que la disposition en terrasses des collines, témoignent que les montagnes du système de la Cordillère ont été formées à une époque relativement récente[2]. Il semble donc que le plateau occupé par les gisements de salpêtre a dû former d'abord le fond d'une mer. La terre s'élevant peu à peu, et par saccades, et l'eau de mer se retirant par suite, les algues qui couvraient les collines sous-marines et leurs versants sont restées à sec, ou dans des étangs d'eau salée qui, ne trouvant plus de débouché, se sont évaporés dans les vallons du haut plateau orientés du sud au nord. La matière azotée des algues, dans sa combustion lente sous l'influence de l'oxygène de l'air, s'oxyda en donnant de l'acide nitrique, et celui-ci trouva à se combiner avec les matières contenues dans l'eau salée. Plus tard, les eaux venant de la Cordillère peuvent avoir transporté les sels sur les plateaux inférieurs, où ils s'évaporèrent de nouveau, ce que semble indiquer la puissance sensiblement constante des dépôts qu'on y trouve, tandis que sur les points élevés, et sur les pentes, l'état du *caliche* est extrêmement variable. De plus, tandis que le sel brut amené dans les bas plateaux par l'action répétée de l'eau est tendre et poreux, celui des gisements élevés est dense et dur, sa teneur en nitrate est plus élevée et on y trouve plus de combinaisons iodurées de la potasse. Cette présence simultanée de l'iode et de la potasse vient à l'appui de l'hypothèse qui fait provenir le salpêtre de la décomposition des algues, toujours riches en iode et en potasse. D'autre part, on a voulu attribuer la formation du salpêtre à la combustion lente de grands gisements de guano, parce qu'on trouve accidentellement dans le *caliche* des lits minces de guano sentant fortement en ammoniaque. M. Langbein tient ce guano pour du varech en décomposition, qui s'est trouvé, par quelque cause, abrité contre l'action atmosphérique; il s'appuie sur ce qu'il a retrouvé, dans certains de ces lits de guano, des restes de varechs assez bien conservés. On trouve bien aussi un peu de guano d'oiseaux, mais toujours dans les alluvions, ce qui lui assigne une origine postérieure.

Quant à l'origine des salares, M. V. L'Olivier[3], s'appuyant sur leur aspect, admet que pendant que les eaux mères déposaient le salpêtre qu'elles tenaient en solution, le sel marin forma aussi des croûtes qui se déposèrent au-dessus, mais qu'un mouvement subséquent du sol dessécha ces étangs salés en faisant écouler les eaux mères entraînant les croûtes de sel qui, s'accumulant contre le moindre obstacle, comme les glaçons dans nos cours d'eau, formèrent des salares inégaux, boursouflés et peu résistants.

Enfin, les eaux-mères, retenues dans d'autres dépressions, achevèrent de s'évaporer, en donnant naissance à des *salares* compacts, unis et résistants, plus riches en sel marin.

Postérieurement descendirent des Andes des courants d'eau qui recouvrirent d'alluvions ces premiers dépôts, et formèrent probablement la *costra* qui recouvre en quantité variable tous les gisements de caliche.

1. *Dingler's Journal*, 232.
2. Lyell. *Principles of Geology*. — Darwin. *Voyage d'un naturaliste*.
3. *Annales de Chimie et de Physique*, 1875.

Exploitation du caliche — On pratique en quinconce des trous de mine de $0^m,40$ environ de diamètre, écartés de 10 à 15 mètres, suivant la nature du sol : ces trous descendent jusqu'au terrain stérile. On les charge avec une poudre lente composée d'un mélange grossier de nitrate de soude, de soufre et de charbon. Ces mines, pouvant recevoir de 150 à 200 kilos de poudre, soulèvent, sans projections, la masse et la divisent en morceaux volumineux, que l'on concasse ensuite, soit à la main, soit mécaniquement; en triant, autant que possible, les fragments stériles de costra et de cora.

Le lessivage, nécessaire pour la purification du sel, se fait dans les points de la concession où l'on peut le mieux se procurer de l'eau. C'est une opération très-simple, basée sur l'énorme différence de solubilité que possède à chaud et à froid le nitrate, et le peu de variation de solubilité du chlorure de sodium.

D'après Maumené, il faut, pour dissoudre à différentes températures un kilogramme de nitrate de soude pur, les quantités suivantes d'eau :

POIDS D'EAU PURE NÉCESSAIRE POUR DISSOUDRE 1 KILOGRAMME DE NITRATE DE SOUDE.			
A LA TEMPÉRATURE DE	POIDS	A LA TEMPÉRATURE DE	POIDS
0°	1k,41	70°	0k,705
10°	1k,273	80°	0k,650
20°	1k,157	90°	0k,604
30°	1k,018	100°	»
40°	0k,917	110°	»
50°	0k,833	119°4	0k,468
60°	0k,763		

La solubilité du nitrate de soude est diminuée par la présence du sel marin; ainsi, à 20°, 100 parties d'eau pure additionnées de 25 de chlorure de sodium, ne dissolvent plus, d'après Anthon, que 52.8 parties de nitrate au lieu de 88 parties.

La dissolution saturée de nitrate de soude bout à 122°.

En se basant sur ce phénomène de solubilité, le *salitrero* sature à chaud l'eau de nitrate de soude, et obtient par cristallisation un nitrate titrant de 94 à 96 pour 100. Le chlorure de sodium reste en partie avec les matières terreuses, en partie en dissolution avec les nitrates et les iodures.

Dans quelques établissements, où il existe dans le caliche du nitrate de chaux, on décompose celui-ci par du carbonate de soude obtenu en faisant déflagrer, avec du charbon, du nitrate de qualité inférieure.

Les appareils employés pour cette dissolution sont très-variés, mais se rapportent à trois types :

1° Les *Paradas;* ces appareils primitifs comportent deux chaudières en tôle de 1 à 2 mètres de diamètre, chauffées à feu nu par un foyer central unique communiquant avec deux petites cheminées montées aux deux extrémités du fourneau. Ces appareils consomment une quantité considérable de combustible.

Les chaudières pleines de liqueurs faibles à l'ébullition reçoivent des charges successives de caliche concassé. Il se forme une quantité considérable d'écumes que l'on enlève, et on extrait les matières insolubles et le sel qui se déposent (*ripia*). La satu-

ration obtenue, la liqueur est décantée dans des cristallisoirs en bois, de 2 mètres de long sur 1 mètre de large, et 20 centim. de profondeur, où le nitrate se dépose par refroidissement pendant 24 heures.

On retire 40 parties de cristaux et 60 d'eaux mères.

Les eaux mères servent à la dissolution d'une nouvelle quantité de caliche; mais, comme elles s'enrichissent peu à peu en iode et en acide libre, elles ne peuvent être employées qu'à un nombre limité d'opérations, pour éviter une destruction rapide du matériel.

Les résidus sont souvent assez riches pour être traités dans les nouveaux appareils.

2° Les *maquinas*, employées depuis dans les grandes exploitations, produisent de 1000 à 3000 quintaux de salitre par 24 heures. Leur installation comprend des chaudières de dissolution chauffées par la vapeur, des cristallisoirs et des appareils accessoires pour le traitement des eaux mères.

Les chaudières de dissolution consistent en grands cylindres verticaux de 8 à 10 mètres de haut et de 4 à 5 mètres de diamètre, portant deux trous d'homme pour l'introduction du *caliche*, et une soupape de vidange pour l'extraction des résidus insolubles. Latéralement sont, à des hauteurs différentes, des robinets servant à extraire les dissolutions saturées. Ces chaudières sont installées dans des massifs soigneusement maçonnés.

Les chaudières étant chargées d'eaux faibles, on y descend la quantité convenable de caliche concassé, dans des caisses perforées, et l'on donne la vapeur. La dissolution une fois opérée, on arrête le barbotage, et on laisse déposer les résidus non dissous, puis on soutire la liqueur, que l'on envoie à un bassin de clarification, puis aux cristallisoirs, formés de bassins carrés en tôle de 4 à 5 mètres de côté, profonds de 0m,50. La cristallisation dure de trois à quatre jours. On introduit une nouvelle quantité d'eau pour laver les résidus, puis on ouvre la soupape de vidange, et on conduit les boues dans des bassins de décantation. Ce lavage fournit les eaux faibles pour la dissolution.

La cristallisation terminée, le salitre est desséché au soleil et ensaché.

Les eaux mères sont tantôt employées à la dissolution de nouvelles quantités de caliche, tantôt évaporées dans des paradas. Le salitre impur est soumis à un nouveau traitement à la vapeur, et la solution obtenue fournit du salitre de second jet.

La pratique assigne une durée de cinq à six ans à ces appareils.

Les dernières eaux mères, non susceptibles d'utilisation directe, contiennent d'après Reichardt :

Eau de dissolution.	57.41
— combinaison.	6.93
Nitrate de soude	23.30
Chlorure de sodium	8.59
Iodate de soude	0.44
Sulfate de magnésie.	2.21
Chlorure de magnésium	1.12
	100.00

La moyenne de cinq analyses d'eaux mères faites par M. Machattie indique une teneur de 0,56 pour 100 d'iode. Il est probable qu'on en trouverait davantage si on

ajoutait aux liqueurs pendant l'évaporation un peu de carbonate de soude, car leurs vapeurs sont assez chargées d'iode pour exciter le larmoiement.

Ces dernières eaux mères sont traitées pour l'extraction de l'iode.

3° Actuellement, dans les grandes exploitations dirigées par les Allemands et les Anglais, on a presque complètement renoncé à l'injection directe de vapeur, et on chauffe en faisant circuler la vapeur à 4 ou 5 atmosphères, soit dans des serpentins, soit dans des condenseurs formés de deux tuyaux verticaux, réunis par 7 à 10 tubes horizontaux de 76 millimètres de diamètre intérieur. Le diamètre de ces tubes est assez faible pour que la vapeur soit obligée de les traverser tous. L'eau condensée est renvoyée aux chaudières. Ces derniers condenseurs s'emploient de préférence quand on fait la dissolution dans des chaudières closes rectangulaires (ayant 11 mètres de long, $1^{m},85$ de hauteur et $1^{m},85$ de largeur). On descend dans ces chaudières, sur des rails, six wagons en tôle perforée contenant environ 4000 kil. de la matière à traiter. Ces wagons restent dans les chaudières pendant toute l'opération, et contiennent, après la fin de la cuite, les parties insolubles. On les retire alors, et, en ouvrant une trappe qui en forme le fond, on fait tomber leur contenu dans des wagons à deux roues traînés par des mules qui portent les résidus hors de la fabrique. Avec cette disposition on trouve que les chaudières à vapeur se conservent beaucoup mieux que lorsqu'on les alimentait avec les eaux dures des puits; et d'ailleurs, dans ces pays arides, l'économie d'eau est à considérer. La vapeur dégagée par l'ébullition dans les chaudières à dissolution est conduite, par un large tuyau, dans un condenseur placé dans les réservoirs d'eaux mères et les échauffe vers 60°. Pour faciliter, par l'agitation, la dissolution du salpêtre, on foule de l'air au moyen d'un injecteur Siemens ou Kœrting par quatre petits tubes de 20 millim. sous chaque wagon. L'air est préalablement chauffé en circulant dans des tuyaux à la base de la cheminée, pour éviter de refroidir la dissolution.

On obtient ainsi, pour le même poids de caliche, des lessives plus riches, puisqu'elles ne sont plus étendues par la vapeur condensée, et aussi d'un rendement plus élevé en salpêtre riche, car, bien que plus concentrées, elles ne contiennent sensiblement pas plus de chlorure de sodium. En traitant les résidus encore chauds de la dissolution par de l'eau de puits chaude dans les mêmes chaudières avec injection d'air, on obtient encore une lessive assez forte qui sert à compenser les pertes de volume des eaux mères, destinées à une nouvelle dissolution.

L'azotate de soude cristallisé que l'on trouve dans le commerce est d'une coloration brune, d'un aspect sale, et toujours humide (sans doute à cause de la présence de nitrates de chaux et de magnésie, et de chlorures de calcium et de magnésium). Les cristaux ont une grosseur comprise entre celle d'un grain de millet et celle d'un pois : ce sont des rhomboèdres tronqués se rapprochant beaucoup du cube (d'où le nom de salpêtre cubique). Diverses analyses de salpêtre du Chili ont fourni les résultats suivants :

	Hoffstetter.	Wagner.	Lecanu.	Wittstein.
Nitrate de soude	94.29	94.05	96.70	99.65
Nitrite de soude	—	0.31	—	—
Nitrate de potasse	0.45	—	—	—
Nitrate de magnésie	0.85	—	—	—
Nitrate de chaux	—	—	traces	traces
Chlorure de sodium	1.99	1.52	1.50	0.37
Chlorure de potassium	—	0.64	—	—
Chlorure de magnésium	—	0.95	—	—
Sulfate de soude	—	0.92	—	—
Sulfate de potasse	0.24	—	traces	—
Iodate de soude	—	0.29	—	—
Acide borique	—	traces	—	—
Humidité	1.99	1.56	2.00	—
Matières insolubles	0.21	—	—	—
	100.00	100.00	100.00	100.00

Les trois premières analyses sont inférieures à la moyenne actuelle, car on ne trouve d'habitude que 0,5 à 0,75 pour 100 de chlorure. Dans les transactions commerciales, on dose d'habitude le nitrate par différence : on détermine l'eau, l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique par les méthodes ordinaires, on calcule la quantité de sels de sodium correspondant à ces deux derniers corps et en retranchant de 100 la somme de l'eau, des matières insolubles, des sulfate et chlorure de sodium, on a le taux de nitrate. La composition moyenne est la suivante :

Nitrate (avec nitrite, iodate, etc.)	95 à 96	pour 100
Chlorure de sodium	0.5 à 0.75	—
Sulfate de soude	0.5 à 0.75	—
Humidité	2.5 à 3.00	—

Les sacs dans lesquels est expédié le salpêtre du Chili sont imprégnés de ce sel, ce qui les rend très inflammables[1], aussi convient-il de les laver soigneusement; on en retire ainsi environ 3/4 de kilogr. de nitrate par sac.

NITRATE DE POTASSE.

On obtenait d'abord le salpêtre en recueillant les efflorescences produites sur le sol en Egypte, aux Indes, dans quelques parties du Midi et en Amérique. Plus tard on a appris à le préparer partout. Bien que presque tout le salpêtre actuellement employé soit obtenu par la réaction du nitrate de soude sur le chlorure de potassium, nous passerons en revue les diverses sources de nitrate.

Les matières premières qui servent à la production du salpêtre sont le plus souvent des terres ou des roches imprégnées de nitrates. Tantôt ce corps se rencontre

1. Ils peuvent même prendre feu spontanément.

tout formé, sans coopération extérieure, là où se trouvent réunies les conditions néeessaires, tantôt l'homme intervient pour réaliser les eireonstances reconnues comme indispensables.

Pour qu'il se produise du salpêtre, il faut que, dans un milieu humide et suffisamment perméable à l'air, existent des sels alealius ou alcalino-terreux, à réaction faiblement alealinc, et des matières organiques azotées. La combustion de ces matières organiques, dans un milieu aéré, donne de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide nitrique sous l'influence de la vie de bactéries microseopiques, dont le rôle a été mis en lumière par les remarquables travaux de MM. Th. Sehlœsing et Müntz.

Salpêtre des murailles. — Dans les villes peuplées à rues étroites et humides, où les ruisseaux reçoivent, avec les détritus de boueherie et les déchets des marehés, les eaux ménagères et les urines, etc., ees matières organiques s'infiltrent dans le sol, et remontent avec l'humidité dans les murs des maisons, où elles rencontrent l'air néeessaire à leur eombustion. On voit alors le mortier se eorroder peu à peu à la base des murailles, et prendre cette apparence justement redoutée qui constitue le salpêtrage des murs. Le même phénomène s'observe sur les murs des étables, imprégnés de purin. Les nitrates formés sont entraînés par les liquides, et viennent, par capillarité, se déposer dans les points où les circonstanecs favorisent l'évaporation. Ils forment des effloreseenees d'un blanc éclatant, ou des géodes cristallines dans les joints des murs peu à peu dépouillés de mortier. Il faut toutefois se garder de confondre ces effloreseenees avec celles de earbonates ou de sulfates qui se forment également sur les murs.

Les mêmes eauses déterminent la produetion du salpêtre dans certaines excavations existant dans les eoteaux crayeux des bords de la Seine, et que les habitants voisins utilisent comme étables. Le salpêtre se montre à la surface de la roehe près des ouvertures et surtout dans eelles qui sont tournées vers le sud. On peut reeueillir plusieurs fois par an les efflorescences qui se développent ainsi. Les urines eontenant une quantité assez notable de chlorure de sodium, le salpêtre est aecompagné de chlorure de sodium et de ehlorure de ealcium. En lessivant eertains éehantillons, et traitant les dissolutions par la potasse, Lavoisier a obtenu jusqu'à 5 $^5/_8$ parties de salpêtre pour 100 de matériaux provenant de eertaines de ces excavations.

Salpêtre de Ceylan. — L'île de Ceylan contient des gîtes salpêtrés très remarquables qui ont été étudiés par J. Davy. Ils sont constitués par des eavernes ereusées dans une roche ealeaire contenant de la magnésie et du feldspath; les unes servent de retraite à de nombreuses ehauves-souris dont les excréments s'accumulent sur le sol et fournissent la matière organique néeessaire, les autres, eomme la grotte de Memoora, ne renferment aueun animal, mais sont reeouvertes de terrains où pousse une abondante végétation et dont l'humus fournit par sa combustion les eomposés azotés néeessaires. J. Davy a analysé la roehe salpêtrée de Memoora et lui a trouvé la eomposition suivante :

Nitrate de potasse.	2.4 jusqu'à 8
Nitrate de magnésie.	0.7
Sulfate de magnésie.	0.2
Carbonate de chaux.	26.5
Eau.	9.4
Résidu insoluble dans l'acide nitrique étendu (feldspath, quartz, mica, etc.).	60.8
	100.0

J. Davy attribuait la production de ce nitrate à l'oxydation directe de l'azote atmosphérique, dans une roche poreuse et humide. Il avait bien trouvé dans la roche des traces de matières organiques, mais n'en tenait pas compte, parce qu'il ne trouvait le nitre qu'à la surface de la roche. Berzelius fit remarquer que « si dans les grottes à nitre visitées par J. Davy, le sel ne se trouve qu'à la surface, cela peut dépendre de ce que la roche (pendant que des nitrates se forment avec le temps dans l'intérieur de sa masse, aux dépens des matières organiques qu'elle renferme) se dessèche peu à peu à la superficie, par l'effet du contact de l'air ; de sorte que la capillarité amène petit à petit les liquides de dedans en dehors, et que ces liquides laissent à la surface, ou près de là, le nitre qu'elles contiennent. »

L'exploitation de ces cavernes est très simple. On détache avec des outils de fer la roche salpêtrée, on la concasse et on la mélange avec des cendres de bois. En reprenant la masse par l'eau, on transforme ainsi en nitrate de potasse les nitrates terreux qui passent à l'état de carbonates de chaux et de magnésie insolubles. La lessive, tirée au clair, est d'abord évaporée sous l'influence de la chaleur solaire, puis concentrée au point de saturation dans des chaudières chauffées à feu nu.

Des cavernes semblables existent sur la côte de l'Adriatique, en Italie (pulo di Moffeta), dans quelques comtés des États-Unis, en Afrique et à Ténériffe.

Salpêtre des Indes. — Dans l'Inde, le Bengale et les environs de Patna fournissent une grande quantité de salpêtre qui se produit dans des conditions un peu différentes. Les couches superficielles du sol, très riches en matières organiques, sont le siège d'une nitrification active. Lorsque la terre, imprégnée d'eau par la pluie ou la rosée, vient à se dessécher, les couches superficielles qui perdent d'abord leur humidité, pompent par capillarité le liquide des couches inférieures ; de cette manière le salpêtre est peu à peu amené à la surface et s'y accumule pendant la saison sèche en formant des croûtes cristallines. Ces terrains impropres, à cet état, à entretenir la vie des plantes, deviennent d'une fertilité extrême lorsqu'on peut les irriguer.

L'analyse A, due à J. Davy, se rapporte à un salpêtre du Bengale (district de Tirhoot), l'analyse B, due à Haynes, à un salpêtre des environs de Patree (dans le Guzerat), où il se forme dans une bande étroite régnant de l'est à l'ouest.

	A	B
Nitrate de potasse.	8.3	2.26
— de soude.	—	6.32
— de ehaux.	3.7	—
Chlorure de sodium.	0.2	14.81
Sulfate de ehaux.	0.8	1.43
de magnésie.	—	1.38
Carbonate de ehaux.	35.0	73.80
Eau avee un peu de matière organique. .	12.0	
Matières insolubles.	40.0	
	100.0	100.00

Le traitement est le même qu'à Ceylan, sauf qu'on n'ajoute pas de cendres de bois, qu'il serait diffieile de se proeurer. Le nitrate de ehaux reste dans les eaux mères.

Salpêtre de Hongrie. En Hongrie, des terres d'une riehesse exeeptionnelle se eouvrent d'effloreseenees de salpêtre, mélangé de earbonate de soude et de sulfate de magnésie; ces terres eonsistent en un sable noirâtre, poreux, mélangé de parties argileuses et calcaires. Les points qu'il eonvient d'exploiter sont marqués par la présence de plantes spéeiales, entre lesquelles domine la jusquiame. L'extraetion est surtout aetive sur les bords de la Theiss. Pour aetiver la production des nitrates, on donne à la surfaee du sol une légère pente, aboutissant à une mare qui ne s'assèehe jamais. Les liquides ehargés de matières organiques provenant des fermes voisines sont amenés sur eette pente, et, en s'infiltrant jusqu'à la mare, ils imbibent le sol. De temps en temps, on répand des eendres à la surface. La nitrifieation est si aetive qu'il est impossible de ramasser du salpêtre tous les soirs pendant les mois où l'air est chaud, sans être see. On râele la surfaee et on l'exploite lorsqu'elle eontient 0,25 pour 100 de salpêtre. On fait en moyenne six réeoltes par an produisant de 3 à 4000 kilog. de salpêtre à l'heetare.

Il existe des exploitations analogues dans les confins militaires.

Salpêtre de Suisse. Pendant l'été, saison où les troupeaux sont dans les pâturages, les salpêtriers traitent la eouehe supérieure de la terre qui forme le sol des étables et lui font subir des lessivages sueeessifs jusqu'à ee que l'eau de lavage ne présente plus de saveur saline. Les liquides reeueillis sont additionnés d'une certaine quantité de eendres et de chaux eaustique, puis abandonnés au repos jusqu'à clarifieation eomplète : on eoneentre ensuite la liqueur limpide et on la fait eristalliser. On obtient ainsi des aiguilles eannelées, longues de trois à cinq eentimètres. colorées en jaune par une matière extraetive, et qui sont toujours humides, par suite de la présenee d'une certaine quantité de nitrate de chaux. Leur eomposition moyenne est :

Nitrate de potasse.	90
Nitrate de chaux.	2.5
Eau et sels divers.	7.5
	100.0

Les nitrates n'étant pas fixés dans le sol par l'argile et les matières humiques, il en résulte que les étables construites sur un terrain sec donnent un rendement plus fort que celles qui sont bâties sur un sol humide. La terre lessivée et remise en place peut être traitée de nouveau au bout de sept ans.

Salpêtre de Longpont. — La carrière de Longpont, en France, est le siège d'une exploitation analogue. Elle est toujours un peu humide et l'air s'y renouvelle aisément. On y construit des tas formés de couches alternatives de fumier et de terre de 10 centimètres d'épaisseur, que l'on recouvre d'une couche de terre et que l'on arrose avec les purins des étables voisines. Au bout de deux ans, on retourne les tas pour les ameublir et on les laisse encore deux ans en les travaillant de temps à autre. Après cette période, on livre la terre au lessivage. On retire ains 5 à 600 kilog. de salpêtre brut, au moyen des déjections de 25 animaux de ferme.

Salpêtre de Suède. — En Suède, l'État perçoit une partie de l'impôt sous forme d'une redevance en salpêtre; les paysans ont donc installé de petites nitrières, consistant en huttes dont le sol est formé par des planches ou une aire d'argile, et où l'on entasse un mélange de terre bien meuble et de débris végétaux ou animaux, avec de la craie, de la marne ou des cendres de bois lessivées. On augmente la porosité de cette masse en y interposant des brindilles qui facilitent la circulation de l'air.

On y entretient un degré convenable d'humectation en arrosant les tas avec l'urine des bêtes de ferme, qui contribue en même temps à introduire une certaine quantité de matières azotées. Pendant l'été, on retourne les tas à la pelle, une fois par semaine et, pendant l'hiver, une fois par mois seulement. Comme dans les cas précédents, une opération dure deux à trois ans. On s'assure que la transformation en nitre des matériaux azotés est complète en lessivant une petite quantité de terre et évaporant jusqu'à cristallisation. On obtient environ $1^{k},125$ gr. de nitre *cru* par mètre cube traité. On lessive méthodiquement la terre, on additionne la liqueur de cendres de bois, pour transformer en salpêtre les nitrates de chaux et de magnésie, puis on évapore la liqueur claire, on enlève les croûtes de sel marin qui se forment et on obtient par refroidissement des cristaux bruns de *nitre cru*. On fond à une douce chaleur les cristaux pour brûler la matière organique, puis on redissout le sel obtenu dans l'eau bouillante, on filtre et on concentre à nouveau, en enlevant la croûte cristalline de sel marin qui se forme. Lorsque la dissolution est assez concentrée pour qu'une goutte se prenne en masse, on filtre et on ajoute $\frac{1}{48}$ d'eau, afin de maintenir le sel marin dans les eaux mères, de sorte que le salpêtre seul peut cristalliser. On laisse alors refroidir en troublant par l'agitation la cristallisation du salpêtre, afin de n'obtenir que des grains cristallins n'entraînant pas d'eaux mères : on recueille ces cristaux dans des bacs en bois, où on les claircе avec de l'eau pure, puis on les sèche et on les fond. Cette dernière opération, introduite par G. Schwartz, a pour but de faciliter l'assiette de l'impôt. En effet, le salpêtre pur présente une cassure rayonnée à gros rayons. L'addition de $\frac{1}{80}$ de

sel marin diminue la grosseur des rayons, l'addition de $\frac{1}{40}$ fait naître au milieu de la masse une bande non rayonnée, un $\frac{1}{20}$ ne laisse subsister de rayons qu'aux bords; enfin une plus grande proportion supprime complètement le rayonnement des cassures.

Nitrières artificielles. — Bien que l'industrie des nitrières artificielles, qui avait atteint un haut degré de perfection, ait presque entièrement disparu depuis la découverte des nitrières naturelles de l'Inde, et surtout des gisements de nitrate de soude, il nous semble utile d'indiquer comment on arrivait, dans les climats tempérés, à reproduire artificiellement le phénomène de la nitrification.

Conditions de la nitrification. — Les conditions spéciales nécessaires à une production abondante de nitrates, c'est-à-dire au développement le plus actif des bactéries spéciales de la nitrification, peuvent se résumer comme il suit :

1° Présence de matières pouvant fournir les éléments de l'acide nitrique : sels ammoniacaux, matières azotées végétales ou animales.

2° Présence de bases donnant une faible alcalinité au mélange, en première ligne les alcalis, ensuite la chaux et la magnésie.

3° Concours d'une certaine humidité dans les masses.

4° Circulation facile de l'air nécessaire à la vie de ces bactéries.

5° Température de 15° à 20° dans la masse.

6° Présence dans les matériaux employés des bactéries de la nitrification, que l'on y sème en employant de la terre arable ou du terreau.

Il est facile d'apprécier la valeur des diverses matières animales comme source d'azote. En effet, l'azotate de potasse contenant 14 pour 100 d'azote, il faut, en supposant qu'il n'y ait pas de pertes, pour obtenir l'azote de 1 kilogr. de salpêtre, employer l'une quelconque des quantités suivantes de ces différentes matières supposées à l'état frais :

43	kilogr.	de bouse de vache
25	—	— crottin de cheval
31	—	d'urine de vache
5,3	—	— cheval
19	—	— d'homme
34	—	de fumier d'écurie
23	—	de purin
5	—	de sang d'abattoir.

En composant avec de la terre arable et ces différentes matières des tas de 25 kilogr., qu'il laissa pendant trois ans soumis à l'action de l'air, mais à l'abri de la pluie, en ayant soin d'entretenir l'humidité convenable par des additions d'eau distillée, Fontanelle a obtenu les résultats suivants :

0 0/0 d'azotates avec deux tas l'un de calcaire pur, l'autre de granit broyé,
4 — avec un tas de terre arable mélangé de gravois calcaires,
4,5 — — — de 1/10 de fumier de vache,

5 0/0 d'azotates avec un tas de terre arable mélangé				de 1/10 de fumier de cheval,
5,5	—	—	—	de 1/10 de fumier de brebis,
6	—	—	—	terreau d'étable imbibé d'excrétions animales,
8	—	—	—	même terreau additionné de gravois calcaires.

Les matières organiques peuvent, dans certains cas, se transformer presque directement en nitrate : mais, dans les conditions pratiques, elles donnent d'abord des composés humiques qui maintiennent une porosité convenable dans la masses porosité nécessaire à la circulation de l'air et à l'entretien de la vie des ferments nitriques. Si la perméabilité des tas vient à disparaître, non seulement la nitrification s'arrêtera, mais les phénomènes de la putréfaction pourront prendre le dessus, et les nitrates pourront être réduits à l'état de nitrites et même d'ammoniaque.

La distribution de l'eau sur les tas doit être, pour la même raison, réglée avec soin; car, si on laissait, en quelques points, l'eau stagner de façon à remplir les pores de la terre, l'oxygène inclus serait rapidement consommé sans être remplacé avec une vitesse suffisante, et on observerait dans les parties *noyées* les mêmes hénomènes de réduction indiqués ci-dessus.

Installation des nitrières artificielles. — On doit commencer par se procurer une terre apte à la nitrification. Cette terre doit être riche en humus, aussi celle qui provient des étables, des pavages, des abattoirs est-elle très convenable : quand on n'en a pas, on en prépare de la façon suivante : Sur un premier lit de terre, on dispose une couche de débris végétaux, tiges de solanées, de pois, de fèves, de soleils, etc., puis on répand au-dessus des matières animales, fumier, boues, écharnages des tanneries, détritus des boucheries et des ateliers d'équarrissage; on recouvre le tout d'une deuxième couche de terre dans laquelle on pratique des trous, de place en place, pour faciliter l'accès de l'air. Puis on arrose avec des matières organiques azotées, urine, purin, sang, etc., en ayant soin de ne pas imbiber complètement la masse. Il se produit, dans ces conditions, une putréfaction des matières organiques qui transforme bientôt le tas en un terreau noir homogène. Une partie de l'azote est perdue à l'état d'ammoniaque.

Ce terreau est mélangé avec de la terre arable, des gravois, de la chaux, de la marne, des cendres lessivées, des débris de roches feldspathiques en décomposition, destinés à fournir un alcali faible, et exposé à l'action prolongée de l'oxygène et de l'humidité.

On en forme des tas construits sur une aire imperméable en argile. Ils ont une disposition différente suivant les pays.

Tantôt on donne aux tas la forme de pyramides tronquées de 1 à 2 mètres de largeur à la base, sur 3 à 4 mètres de hauteur, tantôt on les dispose en forme de murs, dont une face verticale est exposée aux vents dominants et dont la face opposée présente au contraire des gradins sur lesquels on ménage des rigoles destinées à retenir les eaux d'arrosage, purin, urines, sang. eau de lavage de fromages, etc.

L'évaporation qui se produit principalement sur la face verticale exposée au vent

détermine la circulation des liquides d'arrière en avant, et le salpêtre vient s'effleurir sur la face verticale, d'où on enlève de temps en temps une certaine épaisseur de terres bonnes à lessiver. Ces terres sont, après traitement, rechargées sur les gradins de la face postérieure, avec du terreau neuf. Le mur se déplace ainsi peu à peu, en conservant sa forme primitive, et la nitrification s'y continue presque indéfiniment.

Généralement les nitrières artificielles sont recouvertes d'un toit pour éviter qu'elles soient lavées par les eaux de pluies; quand il n'en est pas ainsi, on donne à l'aire sur laquelle elles sont établies une pente telle qu'on puisse recueillir les eaux de pluies qui servent à l'arrosage.

On reconnaît que la nitrification est suffisamment avancée lorsque le salpêtre forme sur les faces des tas des efflorescences, ce qui arrive au bout de trois ans environ. Alors les matériaux sont bons à lessiver. On cesse d'arroser avec le purin, afin de donner aux matières azotées le temps de se brûler, et ensuite on enlève une couche d'une dizaine de centimètres d'épaisseur, plusieurs fois par an. La terre enlevée est livrée au lessivage.

Lessivage des matériaux salpêtrés. — Le traitement des matériaux salpêtrés, lorsqu'il est fait sur les lieux de production et sur une petite échelle, est fort grossier et peu productif. Dans le pays où le traitement de ces matières est réellement important, on l'effectue dans des usines centrales et d'une façon méthodique. On doit se proposer d'extraire le plus économiquement possible la totalité des nitrates, et de les transformer en nitrate de potasse, que l'on purifie ensuite par un raffinage.

Le premier point important consiste à extraire aussi complètement que possible les nitrates avec la quantité d'eau strictement nécessaire. C'est pour ce travail qu'a été imaginé le mode de lessivage méthodique qui est maintenant appliqué dans un grand nombre d'industries. Il a été adopté en 1820 par le comité consultatif des poudres et salpêtres de France. Il consiste, en principe, à traiter par la même quantité d'eau les différentes masses de terre contenues dans une série de cuves, jusqu'à ce qu'on tire de la dernière une lessive convenablement concentrée, et, d'autre part, à épuiser chaque masse par de l'eau nouvelle, jusqu'à ce que sa teneur en salpêtre soit inférieure à 0,5 pour 100.

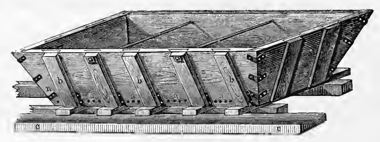


Fig. 156.

Les matières à exploiter sont placées dans des caisses, représentées fig. 156 et 157, en bois de chêne, présentant la forme d'une trémie, ayant en haut 5 mètres de longueur,

sur $2^m,50$ de largeur et une hauteur de 1 mètre. Ces caisses sont disposées en trois ou quatre étages et communiquent par des rigoles avec des bassins creusés dans le sol, ou déversent leurs liquides d'un étage dans l'autre. Une des faces longitudinales porte, en bas, une série de trous *aa*, destinés à faire couler les liquides dans les rigoles *cc*. Ces trous sont recouverts en dedans par une planche inclinée *ee* perforée, que l'on garnit de branchages et de paille pour s'opposer à l'entraînement de la terre. Des tirants *f* et des équerres *n* consolident les côtés de chaque caisse, qui peut recevoir environ 3,5 mètres cubes de matériaux à lessiver, concassés en morceaux de la grosseur d'une noisette. Pour éviter la formation de *renards*, on a soin de disposer la surface supérieure en entonnoirs pour que le liquide se porte de préférence vers le centre.

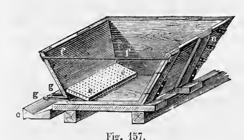


Fig. 157.

L'étage inférieur reçoit les matériaux frais, les étages supérieurs les matériaux lessivés une, deux ou trois fois; l'étage d'en haut ne doit plus contenir à la fin que des matériaux titrant moins de 0,5 pour 100 de nitrates.

Les eaux de lavage arrivent par des gouttières qui les déversent en un grand nombre de points sur la matière à lessiver jusqu'à ce qu'elles la recouvrent d'une couche de $0^m,10$ environ. On les laisse en contact avec les terres pendant vingt-quatre heures, puis on les fait écouler et on les remplace par de l'eau nouvelle dans la caisse supérieure, par des lessives faibles dans les caisses suivantes.

Théorie du lessivage méthodique[1]. — Soit une série de cuves 1. 2. 3..... $(m-1)$, m, dans lesquelles les liquides circulent de 1 en m, tandis que les matières solides consistant en éléments solubles et éléments insolubles sont transportées de m vers 1. Les liquides et les matières solides passent d'une cuve dans l'autre d'une façon intermittente, mais toujours la même, et il entre dans les cuves 1 et m des quantités constantes de liquides et de matières solides à chaque opération. Il tend évidemment à s'établir un régime permanent; supposons-le établi.

Supposons aussi que le séjour dans chaque cuve soit assez prolongé pour qu'il y ait identité de concentration en tous les points de la masse.

On peut admettre, avec une approximation généralement suffisante, que les matériaux insolubles extraits d'une cuve quelconque et égouttés suivant un mode constant retiennent dans leurs pores et leurs interstices un volume constant a de liquide. Il en résulte qu'il passera d'une cuve dans l'autre un volume constant de liquide, *pourvu qu'il n'y ait pas de variation de volume produite par le mélange de deux solutions de richesses différentes*. Soit V le volume de liqueur passant d'une cuve dans l'autre, c'est aussi celui de l'eau à introduire dans la cuve 1 à chaque opération. Soient enfin:

Vf le volume final sortant de la cuve m,

1. Schlœsing, *Leçons professées à l'École d'application des Manufactures de l'État.*

P le poids de matières introduites dans la cuve m,

p le poids de matières solubles contenues dans P,

$s_1, s_2, \ldots s_{m-1}, s_m$ les poids des matières solubles contenues dans l'unité de volume de chacune des liqueurs intermédiaires et finales,

$1+\delta_1,\ 1+\delta_2,\ \ldots\ 1+\delta_m$ les densités de ces liqueurs.

Considérons trois cuves de rang $n-1$, n, $n+1$ de la série. Une fois le régime permanent établi, la n^e cuve recevant les quantités de matières solubles as_{n+1} et Vs_{n-1} et perdant as_n et Vs_n, on a entre ces quantités la relation :

$$as_{n+1} + Vs_{n-1} = as_n + Vs_n$$

d'où:
$$s_{n+1} - s_n = \frac{V}{a}(s_n - s_{n-1})$$

Appliquant cette relation à toutes les cuves, on en déduit:

$$\left.\begin{array}{lll} \text{Cuve } 1 & & s_2 - s_1 = \frac{V}{a}\, s_1 \\ \quad - \ 2 & & s_3 - s_2 = \frac{V}{a}\,(s_2 - s_1) \\ \quad\ \text{»} & & \quad\text{»} \\ \quad - \ m-1 & & s_m - s_{m-1} = \frac{V}{a}\,(s_{m-1} - s_{m-2}) \end{array}\right\} \quad (A)$$

La série A des premières équations donne évidemment:

$$s_m = \frac{\left(\frac{V}{a}\right)^m - 1}{\frac{V}{a} - 1}\, s_1 \qquad (B)$$

Le mouvement des matières dans la m^e cuve se traduit de même par l'équation:

$$a\, s_m + Vf\, s_m = V s_{m-1} + p.$$

Mais cette équation contient le terme intermédiaire s_{m-1}. On peut obtenir une relation plus commode en écrivant que la totalité des matières solubles p se retrouve dans la dernière liqueur sortant et dans l'eau qui imbibe les résidus :

$$p = Vf\, s_m + a s_1 \qquad (C)$$

Exprimons que le régime est permanent pour l'eau : pour cela, l'eau existant dans les volumes de liquide que reçoit et que perd la n^e cuve s'obtient en multipliant ces volumes par leurs densités et en retranchant les poids des matières dissoutes :

$$a(1 + \delta_{n+1}) - a s_{n+1} + V(1 + \delta_{n-1}) - Vs_{n-1} = a(1 + \delta_n) - a s_n + V(1 + \delta_n) - Vs_n$$

ou
$$a[\delta_{n+1} - \delta_n - (s_{n+1} - s_n)] = V[\delta_n - \delta_{n-1} - (s_n - s_{n-1})]$$

or comme
$$a(s_{n+1} - s_n) = V(s_n - s_{n-1})$$
$$\delta_{n+1} - \delta_n = \frac{V}{a}(\delta_n - \delta_{n-1})$$

d'où l'on déduit comme ci-dessus :

$$\delta_n = \frac{\left(\frac{V}{a}\right)^n - 1}{\frac{V}{a} - 1} \delta_1$$

ce qui montre que l'accroissement de densité est proportionnel à l'enrichissement de la liqueur, conséquence immédiate de l'hypothèse sur le mélange, sans variation de volume, de solutions de degrés différents.

Ecrivons qu'il y a permanence de régime dans la série entière : le volume d'eau entrant est V, il doit sortir un volume égal d'eau de la série ; donc :

$$V = a(1 + \delta_1) - a s_1 + Vf(1 + \delta_m) - Vf s_m$$

ou

$$V = a(1 + \delta_1 - s_1) + Vf(1 + \delta_m - s_m) \qquad \text{(D)}$$

Nous arrivons en définitive à trois relations : (B), (C), (D), entre les neuf quantités : p, a, v, Vf, s_m, s_1, δ_1, δ_m et m.

Parmi ces quantités plusieurs sont arbitraires, mais comprises entre des limites qu'indiquent les besoins de la fabrication, d'autres sont liées par des relations que fournit l'expérience. On sait que $\frac{\delta_m}{\delta_1} = \frac{s_m}{s}$, p et a sont des fonctions de P qu'on doit déterminer. On se donnera dans chaque cas la densité de la liqueur $1 + \delta_m$ à obtenir, ou le taux pour 100 s_m de matières solubles dans la liqueur à traiter, et le degré $1 + \delta_1$, ou le taux s_1 à laisser au dernier lavage ; on se donnera encore P, par suite p et a seront fixés en même temps, et il restera à déterminer V, Vf et m par les équations ci-dessus.

Pour achever de traiter cette importante question du lessivage méthodique, étudions un cas plus complexe, celui où les matières solubles à dissoudre, au lieu d'être supportées par un squelette insoluble et parfaitement perméable, comme du sable ou toute autre matière minérale en petits fragments, sont enfermées dans des enveloppes ne permettant le mélange avec les eaux de lavage que par diffusion, ce qui est le cas du lessivage méthodique de tissus végétaux intacts, ou d'un épuisement méthodique par diffusion. Il est clair qu'au bout d'un temps très long on arriverait encore à trouver que les sucs intérieurs n'auraient plus la même richesse que les liquides extérieurs ; mais, comme la vitesse de la diffusion varie dans le même sens que la différence de richesse des liquides en dehors et en dedans du diffuseur, on voit qu'il faudrait attendre, pour obtenir l'équilibre parfait supposé dans le cas ci-dessus, souvent plus que le permettent l'économie de temps et de main d'œuvre indispensable dans la pratique.

M. Schlœsing qui a étudié cette question pour le cas spécial du tabac[1] a trouvé que la diffusion est à peu près complète au bout de vingt-quatre heures, et qu'au bout de trois heures, elle a déjà fourni 72,5 pour 100 des matières solubles pouvant traverser la membrane des cellules dans les conditions de l'expérience. Il est pro-

1. Rapports adressés à la direction générale des manufactures de l'État, 1863.

bable que dans d'autres cas on trouverait un coefficient de diffusion différent. Dans les calculs qui suivent, nous appellerons α le coefficient de diffusion relatif à la durée de contact adoptée.

En conservant leur signification aux lettres employées dans les formules ci-dessus, désignons par $\sigma_1, \sigma_2, \ldots\ldots \sigma_m$ les quantités de matières solubles dissoutes en dedans de la membrane du diffuseur et par K le rapport constant $\frac{\delta}{s}$.

Considérons encore trois cuves consécutives d'ordre $n+1$, n, $n-1$. L'enrichissement du liquide arrivé dans la cuve n est produit par l'affaiblissement du jus à diffuser, nous avons donc la relation :

$$a\,(\sigma_{n+1}-\sigma_n)=\mathrm{V}\,(s_n-s_{n-1}) \qquad \text{(E)}$$

Les différences consécutives entre les σ sont donc dans un rapport constant avec les différences consécutives des s.

Quand la matière à diffuser entre de la cuve $n+1$ dans la cuve n, la différence des densités des liquides d'un côté à l'autre de la membrane diffusante est : $\mathrm{K}\,(\sigma_{n+1}-s_n)$.

La durée d'une opération étant écoulée, le liquide intérieur a pour densité $1+\mathrm{K}\,\sigma_n$, on a donc :

$$\alpha\,\mathrm{K}\,(\sigma_{n+1}-s_n)=\mathrm{K}\,(\sigma_{n+1}-\sigma_n)$$

d'où

$$\sigma_{n+1}\,(1-\alpha)=\sigma_n-\alpha s_n \qquad \text{(F)}$$

On trouvera de même :

$$\sigma_n\,(1-\alpha)=\sigma_{n-1}-\alpha s_{n-1}$$

d'où :

$$(\sigma_{n+1}-\sigma_n)\,(1-\alpha)=\sigma_n-\sigma_{n-1}-\alpha\,(s_n-s_{n-1})$$

et enfin, en donnant à s_n-s_{n-1} sa valeur $\frac{a}{\mathrm{V}}\,(\sigma_{n+1}-\sigma_n)$ déduite de l'équation (E)

$$(\sigma_{n+1}-\sigma_n)\left(1-\alpha+\frac{a}{\mathrm{V}}\right)=\sigma_n-\sigma_{n-1}$$

$$\sigma_{n+1}-\sigma_n=\frac{\mathrm{V}}{a+\mathrm{V}\,(1-\alpha)}\,(\sigma_n-\sigma_{n-1}) \qquad \text{(G)}$$

Ainsi les différences entre les σ successifs, ainsi qu'entre les s successifs forment les termes d'une progression géométrique dont la raison est :

$$\rho=\frac{\mathrm{V}}{a+\mathrm{V}\,(1-\alpha)} \qquad \text{(H)}$$

Il en résulte que l'on trouvera :

$$\sigma_m=\sigma_1+\frac{\sigma^{m-1}-1}{\sigma-1}\,(\sigma_2-\sigma_1)$$

$$s_m=s_1+\frac{\rho^{m-1}-1}{\rho-1}\,(s_2-s_1)$$

Or nous avons en appliquant les formules E et F à la première cuve :

$$a\ (\sigma_2 - \sigma_1) = Vs_1$$
$$\sigma_1 = (1 - \alpha)\ \sigma_2 + \alpha s_1,$$

deux équations qui avec l'équation :

$$\sigma(_2\ \rho - \sigma_1) = \frac{V}{a}(s_2 - s_1)$$

permettent d'éliminer σ_2 et s_2 et on arrive aux relations :

$$\sigma_m = \sigma_1 + \frac{\rho^{m-1} - 1}{\rho - 1}\ \frac{V}{a}\ s_1 \qquad \text{(I)}$$

$$s_m - \frac{\rho^m - 1}{\rho - 1}\ s_1 \qquad \text{(J)}$$

$$\frac{\sigma_1}{s_1} = \frac{a\alpha + V\ (1 - \alpha)}{a\alpha} = 1 + \frac{V}{a}\ \frac{1 - \alpha}{\alpha} \qquad \text{(K)}$$

Écrivons, comme dans le cas précédent, que la totalité des matières solubles p se retrouve dans la dernière liqueur sortant et dans le liquide intérieur du diffuseur :

$$p = V^f s_m + a\sigma_1 \qquad \text{(L)}$$

de même, qu'il est sorti un volume d'eau égal à celui qui est entré :

$$V = a\ (1 + \delta_1 - \sigma_1) + V^f\ (1 + \delta_m - s_m) \qquad \text{(M)}$$

Ces cinq dernières équations permettent, comme les trois du cas précédent, de résoudre les questions relatives au lessivage méthodique.

Lessives à évaporer. — Dans le cas des matériaux salpêtrés, les lessives fortes contiennent de 10 à 30 pour 100 de salpêtre, suivant l'origine des matières traitées. Outre le nitrate de potasse, on y trouve des nitrates de soude, de chaux, de magnésie, d'ammoniaque, avec des chlorures de potassium, de sodium, de calcium, de magnésium, du carbonate d'ammoniaque, et une matière organique brune, de nature complexe, et qui a été jusqu'ici peu étudiée.

Dans le résidu provenant de l'évaporation à sec d'une lessive obtenue avec des gravois salpêtrés de Paris, Thénard a trouvé :

Nitrate de potasse et chlorure de potassium.	10
Nitrate de chaux et de magnésie	70
Chlorure de sodium.	15
Chlorure de calcium et de magnésium	5
	100

Dans ces matériaux, on trouve toujours du carbonate d'ammoniaque, dont la présence s'explique naturellement par l'origine même des nitrates : c'est ce sel qui donne aux lessives leur réaction alcaline.

Traitement des lessives. — Ainsi que le montre l'analyse précédente, une partie seulement des nitrates a pour base la potasse, le reste est déliquescent et serait

complètement perdu si on ne le transformait pas, par double décomposition, en nitrate de potasse. On emploie pour cela soit la potasse, soit le sulfate de potasse, soit le chlorure de potassium. Dans les installations grossières, on ajoute directement aux matériaux salpêtrés des cendres de bois non lessivées pour transformer directement les nitrates alcalino-terreux en salpêtre ; mais, dans toutes les usines bien montées, on préfère opérer la réaction sur les lessives du lavage méthodique, afin de pouvoir doser les quantités de réactif nécessaires. On détermine au préalable, par un essai en petit, le volume de solution alcaline à ajouter à un volume déterminé de lessive, pour qu'il ne se produise plus de précipité par une nouvelle addition de réactif. Puis on fait couler le volume déterminé de lessive de potasse dans les liqueurs contenues dans un bassin pourvu de robinets de décantation. Il se produit immédiatement un abondant précipité de carbonate de chaux et de carbonate de magnésie, d'abord gélatineux, puis qui se dépose bientôt à l'état cristallin, et il reste en dissolution du nitrate de potasse, avec des chlorures de potassium et de sodium.

On emploie aussi le sulfate de potasse à la place du carbonate ; dans ce cas, on commence par concentrer la dissolution jusqu'à un certain degré. Il se précipite alors du sulfate de chaux, presque complètement insoluble, et il reste du sulfate de magnésie soluble, dont on se débarrasse en ajoutant un léger excès de chaux, qui forme un précipité de sulfate de chaux et de magnésie :

$$MgO,SO^3+CaO,HO=CaO,SO^3+MgO,HO ;$$

ce précipité entraîne la majeure partie des matières organiques brunes. Il reste en dissolution du nitrate de potasse, des chlorures de potassium et de sodium avec un peu de matières brunes. La liqueur clarifiée est décantée et envoyée aux ateliers de concentration.

On emploie également le chlorure de potassium qui constitue un produit accessoire de la fabrication du salpêtre, et que les salpêtriers trouvent souvent avantage à utiliser directement au lieu de le vendre. Dans ce cas, on commence par transformer les nitrates calcaires et magnésiens en nitrate de soude, au moyen de sulfate de soude, puis on change, par le chlorure de potassium, le nitrate de soude en nitrate de potasse.

Le sulfate de soude employé provient soit de la fabrication de l'acide nitrique, soit de celle de l'acide chlorhydrique ; il contient toujours un excès d'acide sulfurique qu'on sature dans la cuve par l'addition de la chaux. Il se forme un abondant précipité de sulfate de chaux qu'on laisse déposer. La liqueur éclaircie est poussée rapidement à l'ébullition dans les chaudières à concentrer, puis additionnée de chlorure de potassium, mais peu à peu, pour ne pas arrêter l'ébullition par le refroidissement énergique que produit le chlorure de potassium en se dissolvant. Bientôt il cristallise du chlorure de sodium que l'on enlève au fur et à mesure.

Solubilité des différents sels de la lessive. — Quel que soit le réactif choisi, on termine le traitement par une évaporation ayant pour but d'amener la lessive à un point convenable pour la cristallisation du salpêtre et d'éliminer les sels étrangers.

Ce traitement est basé sur l'énorme différence de solubilité du salpêtre à froid et à chaud, et sur la variation beaucoup moindre de la solubilité des autres sels qui

l'accompagnent. Les tableaux suivants indiquent la solubilité des différents sels contenus dans les lessives :

1 PARTIE EN POIDS DE SALPÊTRE EXIGE POUR SE DISSOUDRE		
à la température de	parties d'eau.	d'après
0°	7,5	Gay-Lussac.
3°,2	6,21	Bunsen et Kirchoff.
10°	3,9	
11°,67	3,4	Gay-Lussac.
16°	4,0	Riffault.
18°	3,45	Gay-Lussac.
24°	2,60	—
35°	1,82	—
45°	1,34	—
50°,7	1,02	—
65°,45	0,79	—
79°,7	0,59	—
97°,7	0,424	—
115°,9 ébullition	0,298	Lepage.

1 PARTIE EN POIDS DE CHLORURE DE SODIUM EXIGE POUR SE DISSOUDRE		
à la température de	parties d'eau.	d'après
0°	2,84	Gay-Lussac.
5°	2,83	—
13°,9	2,79	—
16°,9	2,78	—
59°,9	2,69	—
109°,7	2,47	—

1 PARTIE EN POIDS DE CHLORURE DE POTASSIUM EXIGE POUR SE DISSOUDRE		
à la température de	parties d'eau.	d'après
0°	3,41	Gay-Lussac.
11°,8	2,8	Kopp.
15°	2,8	Michel et Krafft.
19°,35	2,8	Gay-Lussac.
52°,4	2,28	—
79°,6	1,96	—
109°,6	1.68	—

Ces chiffres se rapportent à la solubilité d'un des trois sels dans l'eau pure, ils sont complètement modifiés dès que l'un quelconque est mélangé aux autres, ainsi que nous le verrons plus loin à propos des essais de salpêtre.

Quoi qu'il en soit, on voit que la solubilité du salpêtre croît beaucoup plus vite avec la température que celle des chlorures et que par suite ceux-ci se précipiteront d'abord pendant la concentration.

Concentration. — Les liquides clairs contenant le nitrate de potasse après précipitation de la chaux et de la magnésie sont chauffés dans un vase plat B, figure 158, par la chaleur perdue du foyer r, et versés au fur et à mesure des besoins dans la chaudière de concentration A. Cette chaudière est en cuivre, elle est chauffée directement par le foyer r et par les gaz de la combustion circulant tout autour dans le carneau c. Les gaz passent ensuite sous la chaudière préparatoire B, et s'échappent enfin par la cheminée g dont le tirage est réglé au moyen du registre x.

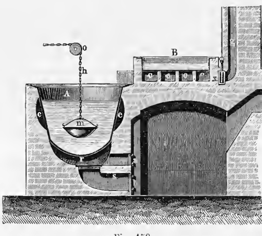


Fig. 158.

Aussitôt que l'ébullition se produit, et pendant toute sa durée, il se forme à la surface des boues noires que l'on enlève avec une écumoire et qu'on dépose dans des caisses à claire-voie dont l'égouttage retourne à la chaudière. Ces boues sont constituées par des carbonates terreux et surtout par les matières organiques dissoutes pendant l'opération du lessivage et qui se coagulent sous l'action de la chaleur. Bientôt le sulfate de chaux se précipite aussi sous forme pulvérulente; il formerait des croûtes adhérentes sur les parois de la chaudière si on ne prenait pas soin d'enlever les boues à mesure qu'elles se produisent. Pour cela, on descend dans l'axe de la chaudière, au moyen de la chaîne h, mobile sur la poulie o, un vase presque plat m. Les courants liquides montent activement le long des parois chaudes et redescendent par l'axe de la chaudière, en déposant dans cette capsule les corps solides qu'ils entraînent : ceux-ci s'y accumulent sans pouvoir en sortir, et on n'a qu'à relever de temps en temps la capsule pour la vider dans des égouttoirs situés au-dessus de la chaudière d'évaporation.

Lorsque la concentration est avancée, les chlorures commencent à cristalliser et forment à la surface du liquide des trémies qui tombent au fond. On modère alors le feu, pour avoir des cristaux plus gros et plus faciles à laver, que l'on enlève soit avec le vase m ou avec des pelles, et qu'on lave dans des paniers à l'eau bouillante. Lorsque la liqueur est assez concentrée pour qu'une goutte jetée sur une surface froide se fige immédiatement, on cesse de chauffer et on laisse reposer une douzaine d'heures, pour laisser tomber les cristaux de chlorures; puis on vide le liquide limpide avec des puisoirs dans des cristallisoirs en cuivre, où le salpêtre commence à se déposer en aiguilles jaunâtres lorsque la température n'est plus que

de 50° environ. Les eaux mères sont soit traitées par le sulfate de soude et le chlorure de potassium, soit reversées sur les nitrières.

PRODUCTION DU SALPÊTRE AU MOYEN DU NITRATE DE SOUDE.

L'emploi du nitrate du Chili ne remonte guère qu'à 1850. Actuellement ce corps a relégué au second plan les autres sources de salpêtre. Plusieurs procédés permettent de le transformer plus ou moins complètement en nitrate de potasse, nous allons les passer en revue.

Traitement du nitrate de soude par le carbonate de potasse. — Cette méthode de traitement a l'avantage de fournir, comme produit secondaire, du carbonate de soude, d'une valeur commerciale assez grande ; mais, par contre, la double décomposition n'est jamais complète, et les sels ne cristallisent pas entièrement.

Pour arriver à produire le salpêtre par cette méthode, Gentele recommande d'opérer comme il suit :

On dissout à part le nitrate de soude et le carbonate de potasse dans des quantités d'eau bouillante telles que, par leur mélange, le carbonate de soude à 1 équivalent d'eau se précipite déjà, en grande partie, à l'état de petits cristaux. Ces cristaux sont recueillis, puis on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de carbonate de soude. Alors on s'occupe de séparer les carbonates terreux provenant de la réaction du carbonate de potasse sur les impuretés du salpêtre du Chili et les matières organiques. Pour cela on étend d'une certaine quantité d'eau et on ajoute une solution de colle qui, en se coagulant avec les matières organiques, forme une sorte de filet qui englobe et entraîne les matières terreuses. Il ne reste plus qu'à laisser cristalliser la liqueur éclaircie.

Quant au carbonate de soude, on lui fait subir un lessivage méthodique avec une solution bouillante et saturée de carbonate de soude qui élimine le salpêtre entraîné.

Les eaux mères sont réemployées dans l'opération suivante, mais elles vont en s'enrichissant de sels étrangers qui ne permettent bientôt plus de les employer ainsi, et l'on doit recourir à des traitements compliqués.

Traitement du nitrate de soude par le chlorure de potassium. — Le chlorure de potassium, recommandé par Longchamp, était déjà employé par les salpêtriers, à l'époque où on le retirait de l'eau de mer et des cendres de varech. La découverte des gisements de Stassfurt en a rendu l'usage presque exclusif pour la décomposition du nitrate de soude. La réaction est complète, et les produits obtenus, nitrate de potasse et chlorure de sodium, présentent, ainsi que nous l'avons vu, une différence de solubilité très grande à chaud et à froid, ce qui en rend la séparation facile.

Comme le chlorure de potassium est toujours souillé d'une certaine quantité de chlorure de sodium, il faut en faire l'analyse pour savoir exactement les quantités à employer afin d'arriver à une décomposition complète.

D'après Anthon, le meilleur procédé consiste à dissoudre le nitrate de soude dans un peu plus que son poids d'eau bouillante, et à y ajouter le chlorure de potassium

finement broyé qui se dissout rapidement. Une partie du sel marin provenant de la double décomposition se dépose de suite, on l'extrait, et on pêche celui qui continue à se précipiter pendant la concentration que l'on pousse jusqu'à 40° ou 42°B. Une fois ce degré atteint, on couvre la chaudière, on laisse le liquide s'éclaircir, puis on décante la partie claire dans les cristallisoirs, où il ne se dépose que du nitrate de potasse. Le salpêtre recueilli contient environ 1 pour 100 de chlorure de sodium; on l'imbibe complètement d'eau et on le laisse ainsi pendant douze heures; au bout de ce temps on fait couler le liquide et les cristaux ne contiennent plus que 0,25 pour 100 de chlorure de sodium, que l'on enlève par l'opération du raffinage.

Le chlorure de sodium, obtenu comme produit secondaire, est déposé dans des barils à fond percés de trous et recouverts d'une toile grossière : on verse dessus une solution froide de chlorure de sodium provenant d'une opération précédente ; on extrait ainsi le salpêtre contenu dans les eaux mères et on reverse dans la chaudière le liquide qui l'a entraîné. Tout le salpêtre est éliminé lorsque les eaux de lavage ne marquent plus que 30°B.

RAFFINAGE DU SALPÊTRE.

Le salpêtre obtenu par l'un quelconque des procédés décrits ci-dessus porte le nom de *salpêtre brut;* il retient des quantités plus ou moins considérables de matières étrangères, soit à sa surface, soit dans les canalicules formés par les interstices des cristaux prismatiques. Leur proportion, y compris l'humidité, atteint généralement de 6 à 10 pour 100, parfois même 20 pour 100 ; elles sont principalement constituées de chlorures, de carbonates et de matières organiques. Leur présence rend l'emploi du salpêtre brut impossible dans la fabrication de la poudre; elles donnent de l'hygrométricité à la poudre et déterminent l'encrassement des armes. Il est donc nécessaire de *raffiner* le salpêtre destiné à cet usage. Le mode de purification proposé par Baumé et Lavoisier est encore suivi actuellement avec très peu de modifications. Il est basé sur la propriété de l'albumine de se coaguler en entraînant les matières extractives organiques, sur les différences de solubilité des sels en présence et sur la production de cristaux très fins lorsqu'on trouble la cristallisation par l'agitation. On arrive ainsi à obtenir des sels contenant moins de $\frac{1}{15000}$ d'impuretés.

Lavage du salpêtre brut. — On commence par laver le salpêtre brut avec une dissolution saturée de nitrate de potasse obtenue dans le cours du travail : cette solution, sans dissoudre de nouveau du salpêtre, enlève une grande partie des sels étrangers, ce qui facilite le traitement.

Dissolution. — Le salpêtre est ensuite dissous dans une chaudière en cuivre. Celle que représentent en plan et élévation les figures 159 et 160 a $2^m,60$ de diamètre et $1^m,70$ de profondeur; c'est le type adopté à la poudrerie de Wetteren. Son fond est à $0^m,50$ de la grille C. On s'attache dans la construction du foyer à ce que la flamme monte avec une faible vitesse le long des parois de la chaudière, lorsque la

porte du foyer est fermée, de façon à éviter les coups de feu au fond. Pour arriver à ce résultat, on donne à la grille $0^m,5$ de large sur $0^m,8$ de long, soit $0^{mq},4$. La

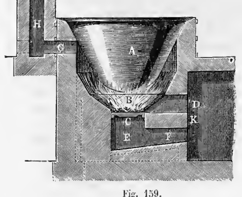


Fig. 159.

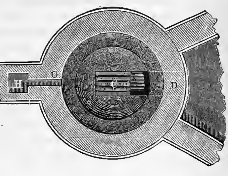


Fig. 160.

surface libre de la grille est le tiers de la surface totale, et la section du carneau G le douzième. La cheminée a une section rectangulaire de $0^m,55$ sur $0^m,40$, soit $0^{mq},14$: de cette façon, on a un tirage très faible qui entretient un feu doux sur la grille et laisse les gaz chauds monter verticalement dans toute la section du foyer.

Au début de l'opération, on verse dans la chaudière la quantité d'eau strictement suffisante pour tenir tout le salpêtre en dissolution à la température de l'ébullition: soit 600 kilogrammes pour 3000 kilogrammes de salpêtre brut. Supposons que celui-ci renferme 6 pour 100 de chlorure de potassium et 14 pour 100 de chlorure de sodium, la mise en œuvre se compose de :

180	kilogrammes	de chlorure de	potassium,
420	—	—	sodium,
2400	—	—	salpêtre.

Or 600 litres d'eau à la température de l'ébullition peuvent dissoudre .

342	kilogrammes	de chlorure de	potassium,
162	—	—	sodium,
2904	—	—	salpêtre.

Ainsi il reste tout d'abord 258 kilogrammes de chlorure de sodium indissous.

On enlève ce dépôt et les écumes qui se sont rassemblées à la surface ; en continuant à chauffer, on voit apparaître des croûtes cristallines ; à ce moment on ajoute environ 400 litres d'eau sans interrompre l'ébullition, puis 1 kilogramme de colle dissoute. Celle-ci se coagule et amène à la surface, sous forme d'écumes, les matières organiques que l'on peut facilement enlever. Alors on cesse de faire du feu et on laisse reposer jusqu'au lendemain, puis on transvase le liquide clair dans les cristallisoirs avec des puisoirs en cuivre en prenant grand soin de ne pas remuer le fond. Les cristallisoirs (fig. 161 et 162), sont en cuivre, et soutenus par des cadres de chêne. Leur fond formé de deux plans inclinés à une pente générale, de façon que

l'un des petits côtés soit plus profond que l'autre. On a soin de troubler la cristalli-

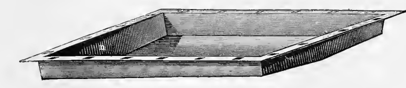


Fig. 161.

sation dès qu'elle se manifeste, de façon à obtenir une fine poussière cristalline. Le refroidissement dure de 6 à 8 heures. A mesure que le dépôt de cristaux se forme, on l'attire à la partie la plus élevée du cristallisoir et l'on forme un tas qui blanchit peu à peu en s'égouttant; les couches supérieures sont enlevées au fur et à mesure de leur égouttage et mises dans les caisses de lavage. Il reste environ 600 kilogrammes d'eaux-mères qui, à 18°, peuvent dissoudre :

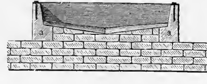


Fig. 162.

174	kilogrammes	de salpêtre,
159	—	de chlorure de sodium,
198	—	de chlorure de potassium;

il doit donc rester dans le dépôt cristallin :

2226	kilogrammes	de salpêtre,
3	—	de chlorure de sodium,
0	—	de chlorure de potassium.

Le salpêtre renferme donc encore environ 1.5 pour 100 de chlorure de sodium; ce sel disparaît presque entièrement lorsqu'on soumet le salpêtre à un clairçage au moyen d'une dissolution de salpêtre pur dans les caisses de lavage représentées (fig. 9 et 10). Ces caisses, en forme de trémies, ont 2^{m},50 de long sur 1^{m},50 de large. Elles sont munies d'un double fond *b* percé de trous, sur lequel on entasse le salpêtre. On commence par arroser le sel avec 30 kilogrammes d'eau, qu'on laisse en contact avec la matière pendant 2 ou 3 heures, de façon à dissoudre complètement le chlorure de sodium. On enlève alors les tampons *a*, et le liquide s'écoule dans la rigole *d*, on laisse égoutter pendant 1 heure, puis on recommence le lavage avec 30 litres d'eau, puis avec 12 litres. Les dernières eaux de lavage peuvent être considérées comme une solution de salpêtre pur et utilisées pour le lavage dans l'opération suivante. Il ne reste plus qu'à sécher le salpêtre par la chaleur perdue du foyer de dissolution, puis à tamiser et embariller les cristaux.

En somme on obtient avec 3000 kilogrammes de salpêtre brut, environ 1800 kilogrammes de salpêtre raffiné.

Les eaux-mères sont évaporées dans une chaudière spéciale, et subissent le même traitement que dans la fabrication du salpêtre brut, avec cette seule différence qu'on

ajoute un peu de colle pour les clarifier. On les additionne de carbonate de potasse pour décomposer les nitrates terreux qui s'y sont accumulés, et on en retire une certaine quantité de salpêtre brut qui rentre dans les opérations de raffinage.

ESSAIS DU SALPÊTRE.

Tout en renvoyant aux ouvrages de chimie analytique pour l'étude des méthodes rigoureuses à employer pour le dosage des éléments constituants d'un salpêtre, il nous semble utile de passer en revue les procédés rapides proposés pour fournir aux industriels des renseignements approchés sur la teneur des salpêtres bruts.

Procédé de Schwartz. — Nous avons déjà parlé, à propos du salpêtre de Suède, de ce procédé. Il ne peut fournir que des renseignements très vagues sur la richesse des matières salpêtrées et ne s'applique qu'au nitrate de potasse.

Procédé de Huss. — Ce procédé, assez répandu en Allemagne, est adopté par l'administration autrichienne. Il ne s'applique qu'au nitrate de potasse. Il repose sur l'observation de la température à laquelle cristallise une dissolution d'un poids connu de salpêtre dans un poids connu d'eau pure. On admet donc que la présence de sels étrangers est sans influence; hypothèse inexacte, car la présence du chlorure de sodium augmente la solubilité du salpêtre, tandis que celle du chlorure de potassium ou du nitrate de soude la diminue. On dissout, dans 100 parties d'eau à 56°, 40 parties du salpêtre à essayer, en évitant de perdre de l'eau par évaporation, on filtre pour séparer les poussières qui pourraient hâter la cristallisation, et on laisse refroidir en agitant constamment; on note la température à laquelle les cristaux commencent à apparaître. Huss a dressé des tables donnant la teneur correspondante en azotate de potasse.

TABLES DE HUSS.

Température Réaumur.	100 parties de la solution contiennent en salpêtre pur.	100 parties de salpêtre contiennent en nitrate de potasse.	Température Réaumur.	100 parties de la solution contiennent en salpêtre pur.	100 parties de salpêtre contiennent en nitrate de potasse.
8	22,27	55,7	14,25	30,00	75
8,25	22,55	56,3	14,50	30,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,9	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,46	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79 6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,55	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	18	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,50	40	100

Cette méthode indique à peu près la quantité de salpêtre pur qu'on peut obtenir par purification.

Procédé de Riffault. — Ce procédé est fondé sur ce fait qu'une dissolution de nitrate de potasse, saturée à une certaine température, ne peut dissoudre de nouvelles quantités de salpêtre à la même température, mais peut dissoudre du sel marin et d'autres sels solubles.

On pèse exactement dans un bocal 400 grammes du salpêtre à essayer, bien pulvérisé et on verse dessus 500 centimètres cubes d'eau saturée de salpêtre pur à la même température. On agite pendant un quart d'heure, puis on verse le liquide sur un filtre, on recommence avec 300 centimètres cubes, que l'on agite le même temps; puis on fait tomber le tout sur le filtre: cela fait, on laisse égoutter, puis on étale le filtre sur du papier non collé, on laisse les cristaux se ressuyer, on les détache complètement du filtre, on les fait retomber dans le bocal, où on les dessèche au bain de sable, puis on les pèse: la perte du poids subie représente les impuretés mêlées au nitrate de potasse.

On ne tarda pas à reconnaître que ce procédé présentait une cause d'erreur grave et que le salpêtre était évalué trop bas, au détriment du salpêtrier. Cela provient de ce que le chlorure de sodium augmente la solubilité du salpêtre, et que, par con-

séquent, la liqueur d'épreuve dissout d'autant plus de ce sel qu'il y a plus de chlorure de sodium dans le mélange. On a fait des expériences directes pour déterminer l'influence de cette cause d'erreur et la correction correspondante. En dissolvant à 18° C dans une eau saturée de salpêtre, 5, 10, 15, 20, etc., pour 100 de sel marin, on a cherché combien cette solution pouvait encore dissoudre de salpêtre : on a ainsi formé le tableau suivant :

Quantité de la dissolution de nitre employée.	Sel marin ajouté.	Salpêtre dissous à la faveur du sel marin.	Salpêtre primitivement dissous.	Total du salpêtre dissous.
gr. 100	gr. 5	gr. 0,746	gr. 21,63	gr. 22,376
100	10	1,267	»	22,897
100	15	1,658	»	23,288
100	20	1,827	»	23,457
100	25	2,583	»	24,213
100	26,85	3,220	»	24,850

Ainsi, si l'on fait à 18° l'essai d'un salpêtre qui renferme 20 pour 100 de sel marin, en traitant 400 grammes de matière par 400 centimètres cubes d'eau saturée de nitre, on dissout environ 2 pour 100 de nitre et le titre est trop bas de 2 centièmes. D'après le déchet observé, on pourra donc se rendre compte assez exactement de la correction à faire : toutefois si la température s'écarte de 18°, les résultats sont notablement modifiés.

Mais ce mode de correction ne convient que s'il n'y a comme impureté que du sel marin. En effet, le chlorure de potassium, au lieu d'augmenter la solubilité du nitrate de potasse la diminue, il se dépose donc du nitrate de potasse. L'erreur est cette fois en faveur du salpêtrier aux dépens du raffineur qui trouve un titre trop fort.

Le tableau suivant fait voir quelles sont les erreurs que l'on fait sur l'essai d'un salpêtre brut contenant 70 0/0 de salpêtre et 30 pour 100 d'un mélange à proportions variables de chlorure de sodium et de potassium.

Sel marin.	Chlorure de potassium.	Salpêtre.	Déchet.	Erreur de l'essai.
0	30	70	17,8	— 12,2
10	20	70	23,6	— 6,4
20	10	70	28,1	— 1,9
30	0	70	36,5	+ 6,5

Ainsi dans le cas de la première ligne, un salpêtre brut contenant 70 pour 100 de nitre titrerait 82,2 ; dans le cas de la dernière 63,5.

On voit à quel point ce procédé est défectueux.

Procédé de Gay-Lussac. — Gay-Lussac a ramené le dosage du nitrate à un dosage alcalimétrique. Son procédé consiste à transformer le nitrate de potasse

en carbonate par déflagration avec du charbon, en mélangeant préalablement la matière avec 4 fois son poids de sel marin pour éviter une réaction trop violente qui déterminerait des projections. La masse obtenue est lessivée et on dose dans la liqueur claire le carbonate de potasse par un acide titré. De la quantité de carbonate on déduit le poids de l'azotate, en multipliant le poids de carbonate trouvé par $\frac{101}{69} = 1,4638$. Les résultats de cet essai comportent plusieurs causes d'inexactitude. Il se forme dans la réaction du cyanure de potassium qui se change en cyanate de potasse, et donne naissance à des composés ammoniacaux, de plus le sulfate de potasse existant dans les salpêtres bruts se transforme en sulfure de potassium qui consomme une certaine quantité d'acide titré, et est dosé comme carbonate de potasse.

D'après Abel et Bloxham, on obtient de meilleurs résultats en faisant la déflagration avec 1,5 partie de résine et 4 parties de sel marin, et chauffant lentement ensuite le mélange avec 1,5 partie de chlorate de potasse qui empêche la formation du cyanate de potasse. Cette méthode devient aussi longue qu'une analyse exacte.

Procédé de Reich. — On commence par débarrasser le salpêtre de son eau par fusion à une température aussi basse que possible, puis on le calcine avec quatre ou six fois son poids de quartz pulvérisé. Il se forme des silicates, et l'acide nitrique est éliminé par vaporisation. La perte de poids représente l'acide nitrique, et on en déduit le poids du salpêtre en multipliant la perte par $\frac{101}{54} = 1,8704$. Ce procédé est d'une application simple et facile, mais toutes les pertes sont portées au compte du nitrate; comme le calcul double sensiblement l'erreur d'analyse, on voit qu'il en résulte une cause d'erreur grave quand le salpêtre contient des matières organiques, des sels ammoniacaux ou des sels à acide volatil autres que les nitrates. D'après Reich, si on opère au-dessous du rouge sombre, l'acide azotique est seul expulsé sans que les chlorures soient décomposés, et encore moins les sulfates; mais il est difficile de régler exactement la température, et on a toujours à craindre de volatiliser de l'acide chlorhydrique.

Procédé de Persoz. — Le procédé de Persoz est soumis à la même cause d'erreur, il consiste également à doser l'acide nitrique par différence, en calcinant le nitrate préalablement séché avec du bichromate de potasse, à une température que l'on élève progressivement jusqu'au rouge sombre.

Procédés de Gossart et de Pelouze. — Gossart à proposé d'additionner la prise d'essai d'acide sulfurique, puis de la traiter, à la température de l'ébullition, par une solution titrée de sulfate de peroxyde de fer, jusqu'à ce qu'elle n'exerce plus d'action sur le cyanoferride de potassium. Le sel de protoxyde de fer est transformé en sel de peroxyde par l'acide nitrique qui passe lui-même à l'état de bioxyde d'azote suivant l'équation :

$$6FeO, SO^3 + KO,AzO^5 + 4SO^3,HO = 3(Fe^2O^3,3SO^3) + KO,SO^3 + AzO^2 + 10HO.$$

On n'a à essayer avec le cyanure qu'à la fin de l'opération, parce que, tant qu'il se produit une quantité sensible de bioxyde d'azote, la couleur du liquide est brun noirâtre, au lieu de présenter la teinte jaune dorée des sels de peroxyde de fer.

Pelouze employait une réaction semblable. D'après ses indications on dissout dans un ballon 2 grammes de fil de clavecin avec 80 à 100 grammes d'acide chlorhydrique pur et concentré, et on ajoute dans la solution bouillante 1,200 grammes du nitrate de potasse à essayer, en opérant autant que possible à l'abri du contact de l'air. Au bout de 5 à 6 minutes d'ébullition, tout le bioxyde d'azote produit est chassé : on vide alors le contenu du ballon dans un vase tronconique contenant de l'eau distillée acidifiée par un excès d'acide sulfurique, on y ajoute le lavage du ballon et on complète le volume de 1 litre, et on titre, par le permanganate, le chlorure de fer restant à l'état de protochlorure. On en déduit la quantité de fer passée à l'état de perchlorure, ce qui donne, par suite, la proportion d'acide nitrique, ou de nitrate de potasse ou de soude. En effet la réaction est la suivante :

$$6FeCl + 4HCl + KO,AzO^5 = 3Fe^2Cl^3 + KCl + AzO^2 + 4HO.$$

Donc, pour 1 équivalent d'acide nitrique, 6 équivalents de fer sont passés à l'état de sesquichlorure. Ce procédé est assez long, exige une certaine habitude des manipulations chimiques, et comporte des causes d'erreur. Le fil de fer contient des proportions variables de carbone, et le protochlorure de fer tend à se perchlorurer sous l'influence de l'air ; de plus, si l'ébullition n'est pas suffisamment active, il reste de l'air dans le ballon, et le bioxyde d'azote peut se réoxyder et régénérer de l'acide nitrique qui emploie une nouvelle quantité de chlorure de fer en pure perte : on est donc exposé à doser un excès d'acide nitrique.

Procédé de M. Schlœsing. — Monsieur Schlœsing a proposé une méthode basée sur le même principe, mais à l'abri de ses causes d'erreurs. Elle est en usage dans les raffineries françaises depuis 1872. Elle repose sur la mesure du volume de bioxyde d'azote produit dans la réaction indiquée ci-dessus. On opère la réaction dans un ballon A privé d'air par une ébullition prolongée (fig. 165) du mélange d'acide chlorhydrique et de protochlorure de fer, et dans lequel on introduit lentement une dissolution de nitrate par le tube droit *b* : il se dégage du bioxyde d'azote que l'on recueille dans une cloche pleine d'eau. Le gaz obtenu est en quantité proportionnelle à l'acide nitrique employé ; on peut donc déterminer celui-ci d'après le volume de bioxyde d'azote recueilli. Mais, comme ce gaz est légèrement soluble dans l'eau, que l'oxygène dissous dans l'eau que traverse le bioxyde d'azote, ou qui arrive en contact par diffusion, transforme une partie de celui-ci en acide nitreux que l'eau dissout et fait disparaître, enfin, comme il faudrait soumettre le volume observé à des corrections de température et de pression, M. Th. Schlœsing a indiqué le moyen de tourner ces difficultés en faisant deux opérations dans des conditions identiques l'une avec un poids connu de nitrate pur, l'autre avec le même poids du nitrate à essayer : dès lors la comparabilité des deux volumes est rigoureuse, et leur rapport donne du premier coup le taux pour 100 d'acide nitrique contenu dans l'échantillon étudié. De nombreuses expériences comparatives ont établi la rigueur de cette méthode, et ont montré, en outre, que le bioxyde d'azote peut rester plusieurs heures sur la cuve à eau sans que son vo-

lume varie sensiblement, et que, par suite, on peut faire successivement une dizaine d'essais avec assez de rapidité pour qu'une seule expérience sur le nitrate type soit suffisante pour toute la série.

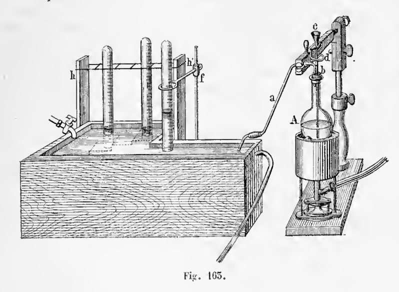


Fig. 163.

Dans le ballon A, de 200 centimètres cubes, on verse environ 40 centimètres cubes d'une dissolution de protochlorure de fer préparée à l'avance et contenant 200 grammes de fer par litre, puis un égal volume d'acide chlorhydrique du commerce exempt d'acide nitrique. On ferme ce ballon avec un bouchon de caoutchouc traversé par deux tubes : l'un a deux fois recourbé sert au dégagement du bioxyde d'azote et est pincé dans la mâchoire d'un support Gay-Lussac : son extrémité est reliée par un caoutchouc avec un tube en verre de petit diamètre (fig. 163) qui plonge dans l'eau d'une cuve et sert de condenseur pour liquéfier les vapeurs d'acide chlorhydrique produites dans le ballon A. Il aboutit sous un petit têt en plomb t (fig. 164) sur lequel on posera la cloche à gaz graduée. L'autre tube est droit et capillaire; il descend jusqu'au fond du ballon, son extrémité supérieure est réunie à un entonnoir en verre c par un caoutchouc que l'on peut fermer par une pince d.

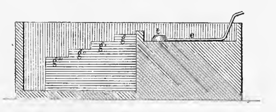


Fig. 164.

Après avoir bouché le ballon, on verse dans l'entonnoir deux ou trois centimètres cubes d'acide chlorhydrique, pour chasser l'air du tube capillaire, puis on ferme le caoutchouc avant que l'entonnoir soit vide. Ensuite on détermine une ébullition rapide. Quand tout l'air est chassé, comme l'indique la condensation des vapeurs,

sans résidu gazeux dans le tube réfrigérant, on place sur le têt une cloche de 100 centimètres cubes graduée en demi-centimètres cubes, pleine d'eau, maintenue par le support *s*, puis on verse dans l'entonnoir 5 centimètres cubes de la solution à essayer : on ouvre la pince, et la liqueur descend doucement dans le ballon, sans arrêter l'ébullition ; on rince l'entonnoir avec environ 10 centimètres cubes d'acide chlorhydrique, avant qu'il soit tout à fait vide, on recommence encore une fois, puis on serre le caoutchouc avec la pince, en ayant soin de ne pas laisser rentrer d'air. Pendant ce temps la réaction s'est opérée, le bioxyde d'azote s'est dégagé, et au bout de deux ou trois minutes, il est complètement chassé par la vapeur ; on est prévenu que l'opération est achevée quand les vapeurs, qui se condensent dans le tube *e*, y forment une colonne liquide non interrompue par des bulles de gaz. Pour cela, il est essentiel que ce tube soit de petit calibre, afin que les dernières bulles puissent être entraînées par les liquides de condensation. Alors tout est prêt pour un nouvel essai, et on n'a qu'à enlever la cloche pour la porter dans une autre partie de la cuve à eau et la remplacer par une nouvelle cloche pleine d'eau, puis à ajouter dans le ballon 5 centimètres d'une autre solution de nitrate, avec assez d'acide chlorhydrique pour compenser la perte de volume produite par la distillation.

La cuve à eau présente une disposition particulière. Elle est représentée en perspective dans la figure 165, et en coupe dans la figure 164. C'est une caisse en bois doublée de plomb, portant sur une de ses faces longitudinales des gradins g, g', g'', g''' en bois, sur lesquels on place les cloches graduées, de façon à égaliser à très peu près les niveaux de l'eau dans toutes les cloches, après qu'elles ont reçu le bioxyde d'azote. La stabilité des cloches est assurée par deux fils de cuivre tendus entre les deux montants en bois h et h', et reliés en plusieurs points.

Pour empêcher l'acide chlorhydrique distillé de s'accumuler dans la cuve, on fait traverser constamment celle-ci par un filet d'eau. Au reste, la partie où se fait la condensation est une simple rigole séparée de la cuve par un petit pont qui s'élève à 2 ou 3 millimètres de la surface de l'eau.

Toutes les cloches recueillies étant disposées sur les gradins à la hauteur convenable, il ne reste qu'à faire les lectures des volumes de gaz et à calculer le rapport de chaque volume au volume type.

Les liqueurs employées dans ces essais doivent contenir assez de nitrate pour que 5 centimètres cubes fournissent environ 100 centimètres cubes de bioxyde d'azote, si le nitrate est pur. M. Th. Schlœsing emploie pour cela une dissolution de 80 grammes de nitrate de potasse dans un litre, pour les essais de salpêtre, de 66 grammes de nitrate de soude pour les essais de salpêtre du Chili.

Une construction géométrique simple (fig. 165) permet d'éviter les calculs relatifs à ces analyses : supposons que le nitrate pur ait fourni 90 centimètres cubes de bioxyde d'azote, et le nitrate à analyser 70. Le taux pour 100 est :

$$\frac{70}{90} = \frac{100}{x}$$

Divisons deux droites rectangulaires en 100 parties égales : sur la droite horizontale joignons le point 90 au point 0 de la droite verticale : du point 70 élevons une verticale jusqu'à la droite 0 — 90 et par l'intersection une horizontale, qui

coupera l'axe vertical au point 78,3 : le taux pour 100 cherché est 78,3; en effet,

$$\frac{78,3}{100} = \frac{70}{90}$$

La figure 166 reproduit grande échelle cette construction dans les limites utiles, pour toutes les variations de volume de bioxyde d'azote de la liqueur type entre 90 et 100 centimètres cubes, par intervalles de 0,5 centimètres cubes.

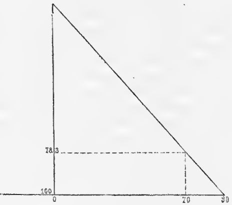


Fig. 165.

Recherche du nitrate de soude dans le nitrate de potasse. — La méthode de Gay-Lussac fait connaître

Taux p. 100 de nitrate.

Volumes observés.

Fig. 166.

le poids de salpêtre équivalent à tous les nitrates contenus dans l'échantillon, celles

de Reich, de Persoz, de Pelouze et de M. Schlœsing donnent le poids de l'acide nitrique sans faire connaître les bases avec lesquelles il est combiné. On peut donc commettre une erreur, en calculant le poids de nitrate d'après celui de l'acide, et en admettant qu'il est entièrement formé de nitrate de potasse ou de soude tandis qu'il peut y avoir du nitrate de chaux et de magnésie.

Les procédés exacts décrits dans les traités de chimie analytique permettent de résoudre facilement la question. Nous nous bornerons ici à passer en revue quelques méthodes rapides proposées pour la recherche du nitrate de soude dans le salpêtre, question qui a pris de l'importance depuis que le salpêtre est principalement retiré de ce produit qui peut avoir échappé pendant le cours des opérations, ou avoir été frauduleusement introduit.

La coloration de la flamme du chalumeau (Reich), l'analyse spectrale (Dullo, Champion et Pellet) ne peuvent qu'accuser la présence d'une quantité plus ou moins grande de soude, mais sans avoir de valeur sérieuse au point de vue d'une estimation quantitative.

Wild assure qu'on peut reconnaître la présence de 2 à 3 pour 100 de nitrate de soude dans un échantillon de salpêtre en fondant 3 ou 4 grammes de ce sel dans un verre de montre, et observant l'aspect du gâteau refroidi, qui est transparent quand le salpêtre est pur et présente au contraire une structure nacrée, quand il contient la dose indiquée ci-dessus de nitrate de soude. La présence d'autres sels fournirait un résultat analogue.

Mode d'essai de Taël. — On détermine la quantité d'acide nitrique contenu dans l'échantillon desséché, puis on calcule cet acide nitrique successivement comme nitrate de potasse et nitrate de soude. S'il y a eu un mélange des deux corps, on trouve, dans le premier cas, un poids plus fort que celui de l'échantillon, dans le deuxième cas, un poids plus faible.

Soient p le poids de l'échantillon, q le poids d'acide nitrique trouvé, x le poids de nitrate de soude contenu dans l'échantillon, on a la relation :

$$x \frac{54}{85} + (p-x) \frac{54}{101} = q$$

d'où $x = q \times 3{,}521 - p + 1{,}883$.

Cette méthode absolument indirecte ne présente pas de garanties. Les résultats ne peuvent avoir quelque exactitude que si la proportion de nitrate de soude est considérable, et si le mélange ne contient pas, outre les deux nitrates, d'autres sels en proportions inconnues.

Mode d'essai d'Anthon. — Anthon a basé un procédé rapide d'analyse pour les mélanges de nitrate de potasse et de nitrate de soude sur la mesure des densités. La solution de nitrate de soude a une densité plus forte que celle du nitrate de potasse.

Si l'on dissout une partie de salpêtre pur à 16°1/4 dans l'eau distillée de façon à former une solution saturée, des additions de nitrate de soude donnent des liqueurs dont les densités sont indiquées dans le tableau suivant :

Nitrate de soude ajouté	Densité à 16°,25	Degré Baumé
0 p. 100	1.140	18°
1	1.165	20.5
5	1.195	25.5
6	1.217	26.0
10	1.242	28.1
40	1.456	44.0
45	1.464	46.0
47	1.475	47.0

Afin d'obtenir une approximation plus grande, on traite le salpêtre par deux fois son poids d'eau seulement, qui ne dissout que la moitié du nitrate de potasse, mais la totalité du nitrate de soude. On détermine la densité par la méthode du flacon, ou au moyen de l'aréomètre.

Il est évident que la présence de sels étrangers suffit pour fausser les résultats.

Mode d'essai des raffineries françaises. — On détermine l'humidité de l'échantillon à 150° C. Puis on dissout 80 grammes de l'échantillon dans le cas du nitrate de potasse, 60 grammes dans le cas du nitrate de soude, on recueille sur un filtre taré les matières insolubles que l'on pèse, et l'on étend à 1 litre le volume de la dissolution. Sur 5^{cc} on dose l'acide nitrique par la méthode de M. Th. Schlœsing, sur 10 centimètres, on dose la potasse et la soude, sur 50 l'acide sulfurique, sur 50 le chlore, sur deux échantillons de 50 ou 100^{cc} la chaux et la magnésie.

Comme l'acide sulfurique est généralement plus qu'équivalent à la chaux et comme le sulfate de potasse est perdu dans les opérations du raffinage et se retrouve dans les boues, on ne considère pas comme appartenant au nitrate toute la potasse que peut prendre l'acide sulfurique non saturé par la chaux, on a dès lors le tableau d'analyse suivant :

Humidité
Matières insolubles
Sulfate de chaux
Sulfate de potasse
Nitrate de potasse
Nitrate de soude
Chlorure de sodium
Chlorure de magnésium.

BIBLIOGRAPHIE.

Payen. — Précis de chimie industrielle.
Knapp. — Chimie technologique. Traduction Debize et Mérijot.
Wagner et Gauthier. — Chimie industrielle.
L'Olivier. — Annales de chimie et de physique (5), VII, p. 280.
Völlner. — Wagn. Jahresb. 1868, p. 290.
Langbein. — Wagn. Jahresb. 1871, p. 290; 1872, p. 309; 1879, p. 380

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE

HISTORIQUE DE LA FABRICATION.

L'acide nitrique, ou *eau forte* du commerce, fut connue de très bonne heure par les alchimistes.

Dès le VIII[e] siècle, l'arabe Geber décrivait un moyen pour préparer ce liquide, en décomposant par la chaleur un mélange de salpêtre, de vitriol de cuivre et d'alun. Il savait également qu'en additionnant ce corps de sel ammoniac, on lui donne la propriété de dissoudre l'or. L'eau régale était donc aussi connue.

Vers 1220, Albert le Grand indiquait un autre moyen analogue pour préparer l'acide nitrique, qu'il appelait *eau prime* (eau philosophique au 1[er] degré). Il lui reconnaissait la propriété de séparer l'or de l'argent et de transformer le fer et le mercure en *chaux métalliques*.

En 1225, Raymond Lulle fit connaître le premier procédé manufacturier pour obtenir l'acide nitrique, consistant à distiller un mélange d'argile et de salpêtre, dans des cornues en grès appelées *cuines*. Sous l'action de la chaleur élevée nécessaire à cette réaction, la silice de l'argile se combinait avec la potasse tandis que l'acide nitrique, mis en liberté, se décomposait en acide hyponitrique et oxygène. Les produits gazeux de la réaction passaient dans une allonge contenant de l'eau : les vapeurs rutilantes s'y transformaient en bioxyde d'azote que l'on perdait, et en acide nitrique qui se dissolvait dans l'eau. Ce procédé donnait un rendement très faible, puisque, d'une part, la décomposition du salpêtre n'était jamais complète, et que, d'autre part, une partie des produits nitreux était perdue à l'état de bioxyde d'azote. Le Conservatoire des Arts-et-Métiers possède un modèle de fabrique d'acide nitrique montée d'après ce procédé primitif. Les résidus de la fabrication étaient vendus sous le nom de *ciment d'eau forte*.

Plus tard, on substitua à l'argile le sulfate de fer (*couperose verte*) calciné, qui permit d'opérer à une température moins élevée ; mais on n'évitait encore, par ce moyen, qu'une partie des pertes éprouvées dans la fabrication primitive : la chaleur nécessaire à la réaction était encore assez forte pour décomposer partiellement l'acide nitrique mis en liberté, et pour donner de l'acide hyponitrique, lequel, en présence de l'eau employée à la condensation, produisait du bioxyde d'azote.

Le problème de la fabrication économique de l'acide nitrique ne fut résolu que

lorsque le prix de revient de l'acide sulfurique permit d'employer directement ce corps à la mise en liberté de l'acide nitrique.

Composition de l'acide nitrique. — Pour exposer plus clairement les principes de la fabrication de l'acide nitrique rappelons quelques propriétés de ce corps. Il forme plusieurs hydrates, dont les deux plus importants contiennent un et quatre équivalents d'eau.

L'acide azotique monohydraté pur a pour densité 1,559 à 0°, 1,552 à 15°, 1,540 à 20°, il a pour composition :

AzO^5	54	85.71
HO	9	14.29
	90	100.00

et marque 50° B.

Pour l'acide à quatre équivalents d'eau, la densité est 1.424, il a pour composition :

AzO^5	54	60
HO	36	40
	63	100

et marque 45° B.

L'acide le plus concentré qu'on trouve dans le commerce contient toujours plus d'un équivalent d'eau. Il est très rarement employé dans l'industrie; on utilise généralement de l'acide à des degrés de concentration plus faibles, quelquefois désignés sous les noms d'eau forte et de double eau forte. Ce dernier produit est l'acide quadrihydraté (45°B) et contient par suite 40 pour 100 d'eau. L'eau forte ordinaire marque de 36° à 40° B et contient par suite de 55 à 47 pour 100 d'eau.

On prépare en outre pour certains usages de l'acide nitrique rouge fumant chargé de proportions variables d'acide hyponitrique.

Principales propriétés. — Action de la chaleur. — L'acide monohydraté, incolore, quand il est pur, se décompose partiellement et jaunit sous l'action de la lumière. Il s'évapore lentement à la température ordinaire en dégageant des fumées épaisses dues à ce que la vapeur forme avec l'humidité de l'air un hydrate moins volatil. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à bouillir à 86°, en donnant un liquide teinté en jaune par l'acide hyponitrique provenant d'une décomposition partielle ; peu à peu le point d'ébullition s'élève, et finit par se fixer à 125°. Il distille alors de l'acide quadrihydraté.

Si au contraire on distille de l'acide contenant plus de 40 °/₀ d'eau le point d'ébullition s'élève encore peu à peu jusqu'à 125°, l'acide se concentre, et finalement on obtient encore de l'acide quadrihydraté. Ce composé est donc celui qui présente le plus de stabilité.

La lumière décompose, comme la chaleur, l'acide monohydraté, et le ramène à l'état d'acide quadrihydraté.

Si l'on cherche à concentrer de l'acide nitrique en le chauffant mélangé avec de l'acide sulfurique concentré, il se dégage des vapeurs rutilantes et de l'oxygène, parce que l'acide sulfurique s'empare d'une partie de l'eau qui était unie à l'acide

nitrique. C'est un phénomène dont il faut tenir compte dans la fabrication de l'acide nitrique.

L'acide rouge fumant est plus corrosif et présente des propriétés oxydantes plus énergiques que l'acide ordinaire. Il possède l'odeur de l'acide hyponitrique et émet des vapeurs rouges même à la température ordinaire. Sa densité atteint 1.50 (48° B) mais elle est souvent beaucoup plus faible. Il perd d'autant plus facilement son acide hyponitrique qu'il est plus étendu. L'acide marquant moins de 46° se décolore facilement à une température modérée. Quand il est plus concentré, on peut le décolorer en le distillant avec du perxoyde de manganèse ou du bichromate de potasse, et même rien que par une addition de bioxyde de plomb d'après Pelouze. D'après Smith, un courant d'air sec suffit pour oxyder complètement l'acide hyponitrique à la température de 77°.

La table suivante empruntée à Kolb, fait connaître les densités correspondantes aux divers degrés de l'aréomètre Baumé, ainsi que la teneur de l'acide nitrique étendu en acide anhydre et acide monohydraté, aux températures de 0° et de 15° C.

TABLE DE KOLB.

DEGRÉS de l'aréomètre Baumé.	DENSITÉS.	100 p. contiennent à 0°		100 p. contiennent à 15°		DEGRÉS de l'aréomètre Baumé.	DENSITÉS.	100 p. contiennent à 0°		100 p. contiennent à 15°	
		AzO^5,HO.	AzO^5.	AzO^5,HO.	AzO^5.			AzO^5,HO.	AzO^5.	AzO^5,HO.	AzO^5.
degrés.						degrés.					
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1	38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3	39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4	40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9	41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6	42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5	43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
22	1,180	27,0	23,1	29,2	25,0	44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5	45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4	46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1	47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
30	1,261	39,1	33,5	41.5	35,6	48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3	49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
32	1,286	42,6	36.5	45,0	38,6	49.5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
33	1,298	44,4	38,6	47,1	40,4	49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7	50,0	1,532	92,7	79,5		
35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5	50,5	1,541	95,0	81,4		
36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3	51,0	1,549	97,3	83,4		
37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1	51,5	1,559	100,0	85,71		

La courbe suivante, figure 167, permet de faire les corrections aux degrés observés à différentes températures.

FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE.

Comme nous l'avons vu plus haut la seule méthode employée pour fabriquer l'acide nitrique consiste à traiter par l'acide sulfurique les nitrates de potasse ou de soude.

Théorie de la fabrication. — A une température relativement basse l'acide sulfurique forme avec la potasse un bisulfate dont la formule est KO, HO, $2SO^3$. Si donc on n'employait qu'un seul équivalent d'acide sulfurique pour un équivalent de

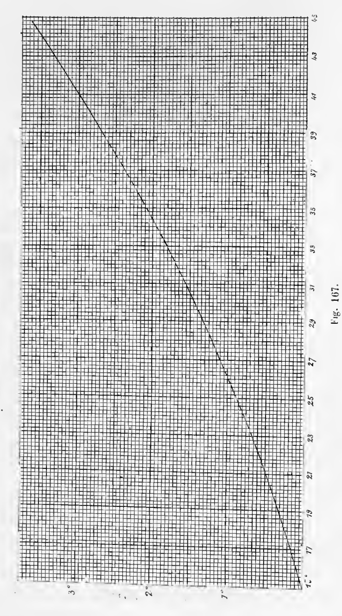


Fig. 167.

salpêtre, la moitié seulement de ce corps serait décomposée d'abord. A la vérité, en élevant davantage la température, on arrive à faire réagir le bisulfate sur le nitrate et à obtenir du sulfate neutre anhydre ; mais, dans ces conditions, l'acide nitrique

mis en liberté est décomposé par la chaleur en acide hyponitrique et oxygène, et on ne retire en réalité que un demi équivalent d'acide nitrique, tenant en dissolution de l'acide hyponitrique. La formule de la réaction est :

$$2(KO.AzO^5) + 2(HO.SO^3) = 2(KO.SO^3) + HO + AzO^5.HO + AzO^4 + O.$$

D'après cela, de 100 parties de salpêtre et 48,46 d'acide sulfurique monohydraté, on retire 58.55 d'acide nitrique monohydraté rouge fumant.

Il se dégage un équivalent d'eau, on ne peut cependant pas chercher à opérer avec un acide sulfurique plus concentré, tel que l'acide fumant, car, au début de l'opération, le bisulfate qui se forme absorbe un équivalent d'eau pour deux équivalents d'acide sulfurique. Si donc ce dernier corps apportait moins d'eau, l'équivalent d'acide nitrique qui se dégage d'abord, ne trouvant pas la quantité d'eau nécessaire à la formation du monohydrate, serait forcément décomposé en partie, et on n'obtiendrait que la quantité d'acide nitrique équivalente à la quantité d'eau fournie.

Dans la seconde phase de l'opération, l'eau de constitution de bisulfate, mise en liberté par la chaleur, servirait uniquement à étendre l'acide nitrique monohydraté obtenu dans la première phase ; par suite la proportion d'eau ne serait pas diminuée, mais le rendement en acide serait plus faible.

La proportion d'eau ne pouvant être moindre que un équivalent pour un équivalent d'acide, il en résulte qu'on doit chercher à supprimer la seconde phase de l'opération qui détermine l'introduction de l'eau dans le produit sans donner l'acide nitrique. Il suffit pour cela d'employer assez d'acide sulfurique pour qu'il déplace directement de sa combinaison tout l'acide nitrique en formant du bisulfate.

$$KO.AzO^5 + 2(SO^3,HO) = KO,HO,2SO^3 + AzO^5,HO$$

Si l'acide sulfurique est monohydraté et si l'on ménage la chaleur, il fournit de l'acide nitrique concentré qui ne se décompose que très partiellement, et l'on a un produit qui sans être blanc absolument, est du moins très peu coloré. Ce n'est toutefois pas de l'acide monohydraté, car le bisulfate abandonne toujours un peu d'eau, l'acide sulfurique concentré du commerce contenant, comme on le sait, au moins 1,5 pour 100 d'eau en excès. Aussi, au lieu d'obtenir 62,3 parties d'acide nitrique avec 100 parties de salpêtre et 96,9 d'acide sulfurique monohydraté, retire-t-on jusqu'à 65 parties d'acide plus étendu, si, bien entendu, il n'y a pas eu de perte.

Il est facile avec ce corps d'obtenir le monohydrate, en le distillant avec cinq fois son poids d'acide sulfurique, à une température inférieure à 130°.

Si au lieu d'employer le salpêtre, on emploie le nitrate de soude, comme le bisulfate de soude cède plus facilement son acide sulfurique que celui de potasse, on arrive à une production plus forte d'acide nitrique rouge, en faisant réagir un équivalent d'acide sulfurique monohydraté sur un équivalent de nitrate, parce qu'une quantité beaucoup moindre de l'acide nitrique dégagé dans la seconde période de l'opération est décomposée. La formule de la réaction est :

$$NaO.AzO^5 + HO.SO^3 = NaO.SO^3 + HO,AzO^5$$

Cet acide est un peu étendu, comme dans le cas du nitrate de potasse.

Si l'on surveille le chauffage, on peut arriver à obtenir un acide nitrique rouge fumant, ne contenant que la quantité d'eau correspondant au monohydrate, en

employant pour un équivalent de nitrate de soude, un équivalent d'acide sulfurique renfermant une quantité d'eau insuffisante pour faire passer tout l'acide nitrique à l'état de monohydrate. Dans ce cas, il se décompose une quantité d'acide nitrique proportionnelle au manque d'eau, et il se forme une quantité correspondante d'acide hyponitrique. Si l'acide sulfurique n'est pas tout à fait concentré, on peut obtenir avec un équivalent d'acide pour un équivalent de nitrate de soude, un équivalent d'acide nitrique très peu coloré en rouge, en opérant à une température assez basse pour qu'il y ait une décomposition très faible de l'acide mis en liberté.

Ainsi pour obtenir de l'acide azotique monohydraté, il faut employer de l'acide sulfurique d'un degré très élevé.

Cet acide a peu d'emplois ; celui qu'on trouve dans le commerce contient de quatre à sept équivalents d'eau comme nous l'avons dit ci-dessus.

L'eau nécessaire à la production de cet acide faible peut être introduite soit dans l'acide sulfurique employé, soit dans les vases de condensation, ou à la fois dans les uns et les autres. Au voisinage des usines d'acide sulfurique, il y a naturellement avantage à employer de l'acide étendu pour éviter les frais de concentration ; de plus on facilite ainsi la liquéfaction du bisulfate de soude, et la réaction de l'acide sulfurique sur le nitrate de soude.

On évite de plus l'effervescence assez violente qui se produit lorsqu'on verse de l'acide sulfurique concentré sur le nitrate de soude, et qui pourrait parfois déterminer l'obstruction des tubes de dégagement ou tout au moins l'entraînement de sulfate de soude dans les appareils de condensation. On a, par contre, l'inconvénient d'avoir une consommation de combustible plus grande pour vaporiser l'eau introduite qui absorbe une quantité notable de chaleur, et prolonge par suite la durée des opérations ; enfin si on employait un acide trop étendu, les vases en fonte où se produisent les réactions seraient assez rapidement attaqués.

On s'arrange généralement pour fournir dans les appareils de production la quantité d'eau nécessaire à la formation de l'hydrate à quatre équivalents d'eau, qui seul a un point d'ébullition fixe, ce qui assure une plus grande régularité de marche. Pour cela, on doit introduire pour un équivalent de nitrate de potasse, deux équivalents d'acide sulfurique apportant cinq équivalents d'eau, puisqu'il y en a un d'absorbé par la formation du bisulfate. L'acide sulfurique doit donc avoir pour composition

SO^3	40	63,04
2,5HO	22,5	36,96
	62,5	100,00

c'est-à-dire marquer 60°B.

Si l'on veut avoir de l'acide plus étendu, l'acide à sept équivalents d'eau, marquant 37°B, (D=1,338) il faut ajouter dans les appareils de condensation trois équivalents d'eau, pour 100 d'acide à 60, soit 26,7 litres d'eau.

D'après cela pour 100 de salpêtre, on doit employer 123,7 parties d'acide sulfurique à 60°, contenant 97,03 parties d'acide monohydraté, et obtenir 89 parties d'acide nitrique à quatre équivalents d'eau, correspondant à 62,3 d'acide monohydraté.

Si on veut obtenir de l'acide à sept équivalents d'eau, on doit ajouter dans les

appareils de condensation 26,7 parties d'eau, et on obtient théoriquement $89 + 26,7 = 115,7$ parties d'acide nitrique à 37°B.

Quand, pour fabriquer l'acide nitrique étendu, on emploie le nitrate de soude, au lieu du salpêtre, ainsi que cela a lieu d'habitude, il suffirait théoriquement de faire réagir un seul équivalent d'acide sulfurique sur un équivalent de nitrate de soude. L'acide sulfurique devrait introduire quatre équivalents d'eau (si l'on n'en mettait pas dans les vases de condensation), c'est donc l'acide même des chambres que l'on emploierait. Mais, on obtiendrait ainsi un pain de sulfate de soude difficile à extraire. On a l'habitude, afin de faciliter le travail, d'employer poids égaux de nitrate de soude et d'acide à 60°B, de façon à obtenir un sulfate acide encore liquide à la fin de l'opération ; les proportions sont donc : un équivalent de nitrate de soude, 1,53 équivalent d'acide sulfurique à 60°B. Par un fractionnement convenable des liqueurs acides recueillies dans les vases de condensation, on obtient, dans la même opération, de l'acide à quatre équivalents et de l'acide à sept équivalents d'eau. Les proportions sont donc les suivantes : 100 parties de nitrate de soude, 100 parties d'acide sulfurique à 60°B, contenant 76,9 d'acide monohydraté, et on retire théoriquement en comptant tout le produit comme acide à 37°, 137,7 kilogr. d'acide nitrique à sept équivalents d'eau qui correspondent à 74,1 parties d'acide monohydraté.

Le tableau suivant, dans lequel nous mettons en présence les quantités à employer pour obtenir l'équivalent de 100 kilogr. d'acide nitrique à sept équivalents d'eau, montre combien est justifiée la préférence accordée par les fabricants au nitrate de soude qui coûte moins cher et exige moins d'acide sulfurique.

POIDS DES MATIÈRES EMPLOYÉES POUR OBTENIR THÉORIQUEMENT LA QUANTITÉ D'ACIDE NITRIQUE ÉTENDU, CORRESPONDANT A 100 KIL. D'ACIDE A 37° B.			
Avec le salpêtre.		Avec le nitrate de soude.	
AzO^5,KO	86,4	AzO^5,NaO	72,6
SO^3,HO	83,8	SO^3,HO	56,6
HO	66,6	HO	52,8

Le salpêtre n'est plus employé, à raison de son prix élevé, que pour préparer les petites quantités d'acide nitrique qu'on veut obtenir à un assez grand état de pureté, tandis que, dans les usines, on ne traite que le nitrate de soude, contenant 94-95 pour 100 de nitrate pur.

APPAREILS POUR LA FABRICATION DE L'ACIDE NITRIQUE.

Cornues en verre. — Dans quelques petites installations, où il s'agit, avant tout, d'obtenir de l'acide nitrique convenablement pur, et surtout exempt de fer, on opère la préparation dans de grandes cornues en verre.

La figure 168 représente une des dispositions adoptées. Les cornues *aa* forment

deux rangées parallèles établies dans un fourneau de galère chauffé par le foyer *c*. Chacune d'elles est placée dans un bain de sable en fonte *b* reposant par ses rebords

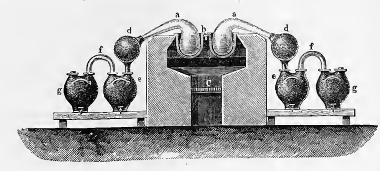


Fig. 168.

sur la maçonnerie du fourneau, et par le fond sur une barre de fer à T. Généralement on ne dispose pas plus de douze cornues par fourneau, afin que le chauffage soit plus uniforme.

Dans d'autres installations, on cherche à économiser la chaleur en employant la disposition indiquée figure 169, les cornues sont enduites d'un lut formé de bouse de vache, d'argile et d'eau sèché à une douce chaleur, et chauffées directement par les gaz de la combustion d'un foyer extérieur, chargé de combustible à courte

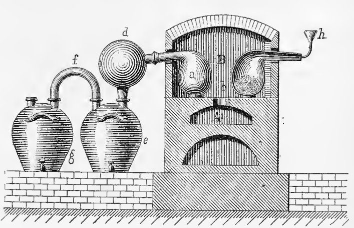


Fig. 169.

flamme. Les gaz arrivent par le carneau A, pénètrent par les buses *b* dans la chambre voûtée B où sont établies les cornues, et ressortent par une buse semblable pour se rendre à la cheminée. Un foyer doit chauffer quatre cornues au plus.

On commence par introduire le nitrate dans les cornues, on essuie avec grand soin le col au moyen d'un tortillon de papier, puis on met les cornues en place et on fait arriver l'acide sulfurique dans la panse au moyen d'un entonnoir en plomb ou en verre à long bec *h*, qu'on retire ensuite avec les plus grandes précautions,

afin d'éviter qu'aucune goutte d'acide ne se répande sur le col. Il est même bon, pour plus de sûreté, d'entourer d'un tube plus large le tube par lequel on verse l'acide.

Pour cette fabrication soignée, on emploie généralement le salpêtre de préférence au nitrate de soude, parce qu'il est plus facile de purifier le premier corps, tandis que le salpêtre du Chili retient toujours quelques centièmes de chlorures. De plus, ce dernier sel a l'inconvénient de mousser quand on l'attaque par l'acide sulfurique, si celui-ci n'est pas assez étendu. Il peut arriver que de la mousse pénètre dans le col, et arrive dans le condenseur avec les produits de la distillation.

Les cornues une fois chargées, on les réunit au moyen des ballons *d* à deux tubulures avec les appareils de condensation, formés généralement de deux grandes touries tubulées, dont la surface est assez développée pour suffire au refroidissement des vapeurs acides. Toutefois, comme au début de l'opération, il se dégage un peu de vapeurs rutilantes, on recueille souvent les premiers produits à part dans un premier récipient, et on ne place le condenseur définitif qu'après que cette première phase est terminée.

Les joints entre les diverses parties des appareils s'exécutent soit avec un mastic à l'huile, soit avec de l'amiante comprimée.

Lorsqu'on emploie 2 équivalents d'acide sulfurique pour 1 de salpêtre, ce qui correspond à la production d'acide nitrique incolore, le contenu des cornues se maintient à l'état de bouillie pendant toute l'opération, et la température reste sensiblement stationnaire à 130°. Vers la fin seulement, lorsque la vaporisation de l'acide nitrique devient lente, et par suite absorbe moins de chaleur latente, les parois se surchauffent un peu, et il se produit des vapeurs rutilantes. Comme, à ce moment, la production est très faible, on interrompt d'habitude l'opération, et on retire le combustible de la grille pour éviter la fusion du bisulfate. On laisse refroidir les cornues, et on retire facilement le sel en le dissolvant à l'eau bouillante.

Lorsqu'on veut obtenir de l'acide fumant, on pousse, vers la fin de l'opération, la température jusqu'au point de fusion du bisulfate. Dans ce cas, il faut faire couler des cornues le sel fondu, sans cela la matière en cristallisant pourrait en briser un grand nombre.

Rendement pratique. — Malgré les inconvénients signalés ci-dessus, on emploie parfois le nitrate de soude. Nous empruntons à Stieren les indications suivantes relatives à la fabrication dans le verre.

Pour obtenir l'acide nitrique ordinaire, on charge dans une cornue de 25 litres, 12 kilogr. de nitrate de soude et $10^{k},5$ d'acide sulfurique à 60°. L'acide nitrique recueilli est étendu d'eau de pluie quand on veut le ramener à 36°B.

Avec 100 kil. de salpêtre du Chili, et $87^{k},5$ d'acide à 60°B, on obtient, d'après Stieren, 125 à 127 parties d'acide nitrique à 36°B (D = 1,33), et 95 à 96 de sulfate de soude. On emploie donc 18,5 pour 100 d'acide sulfurique en sus de la quantité équivalente au nitrate. Le rendement théorique devrait être de 141 kilogr. d'acide à 36°B, il y a donc une perte de 10 à 11,5 pour 100.

Pour obtenir l'acide fumant, Stieren emploie, par cornue, 12 kilog. de nitrate de soude à 95 pour 100 et 8 kilogr. d'acide sulfurique à 66°B, ce qui correspond à $1^{équ.},16$ d'acide pour 1 équivalent de nitrate — 100 parties de nitrate de soude et

66,6 d'acide sulfurique à 66° fournissent 64,32 d'acide nitrique fumant, de densité 1,48.

Fabrication dans la fonte. — Presque tout l'acide nitrique est fabriqué dans des appareils de fonte qui peuvent affecter différentes formes; ce sont tantôt des cylindres, tantôt des marmites.

Cylindres en fonte. — Les figures 170 et 171 représentent en coupe un cylindre employé à la production de l'acide nitrique. Il a $1^m,65$ de longueur, $0^m,65$ de diamètre, et une épaisseur de 25 millimètres. Il est muni à l'intérieur de deux nervures portant une voûte en terre réfractaire, ou une pièce réfractaire, recouvrant entièrement la moitié supérieure du cylindre pour protéger la fonte contre l'action de l'acide nitrique. La moitié inférieure est à l'abri de cette attaque, étant couverte par la matière à décomposer, et d'ailleurs, on ne peut lui donner de garniture qui serait un obstacle à la transmission de la chaleur. Au reste, dans beaucoup d'usines, on continue à laisser toute la surface cylindrique découverte, parce que la fonte n'est que peu attaquée partout où elle est suffisamment chaude.

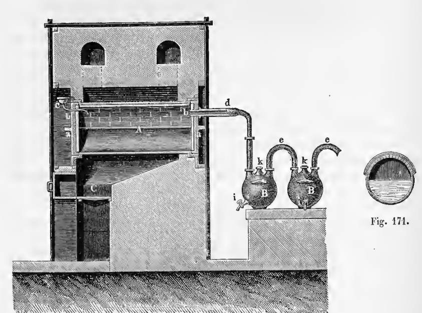


Fig. 171.

Fig. 170

Les cylindres sont disposés deux par deux, comme les bouilleurs de chaudières, dans le massif d'un foyer. L'espace compris entre deux cylindres est fermé, à une certaine hauteur, par une plaque de tôle ou une voûtelette légère qui empêche la flamme de s'échapper directement et la force à faire le tour des cylindres en les échauffant uniformément.

Les cylindres sont fermés à chaque extrémité par un couvercle en fonte *a*, garni

intérieurement d'une plaque réfractaire. Le couvercle d'arrière est percé d'une ouverture circulaire, où se trouve encastré un tuyau *d* en poterie bien cuite, destiné à l'écoulement des vapeurs. Ce couvercle qui reste à poste fixe, tant que dure l'appareil, est rendu étanche par l'emploi d'un mastic de fonte (mélange de limaille de fonte, de soufre, de chlorhydrate d'ammoniaque et d'urine ou de sang). L'autre couvercle, qui est enlevé à chaque opération, est luté par un mélange d'argile en poudre et d'huile de lin : il est, de plus, tenu en place par une bride en fer et des coins; le joint est ensuite garni d'un bourrelet d'argile amaigrie par du crottin de cheval. Ce dernier couvercle est traversé par la queue d'un entonnoir *c* en plomb ayant la forme d'un S.

L'appareil de condensation, relié à chaque cylindre par le tuyau *d*, est formé de six à huit bonbonnes *k*, en poterie bien cuite, reliées par des tubes cintrés en grès *e*. Les vapeurs qui ne sont pas condensées se rendent dans une deuxième batterie de bonbonnes, commune aux deux cylindres et qui contiennent de l'eau destinée à la condensation de l'acide hypoazotique.

Pour luter les tuyaux, on emploie la composition suivante :

5ᵏ huile de lin bouillante,
2ᵏ soufre,
2ᵏ déchets de caoutchouc en petits fragments.

Dans ce mélange devenu homogène, on ajoute du sulfate de baryte, et on obtient une pâte molle que l'on pose à chaud.

Pour mettre en travail un de ces appareils, on démonte le couvercle d'avant et on introduit 125 kilogr. de nitrate que l'on étend uniformément sur toute la longueur; on repose le couvercle, on le lute, puis on verse la quantité voulue d'acide par l'entonnoir *c* qui est ensuite enlevé et remplacé par un bouchon de grès soigneusement luté.

On allume alors le feu, et l'on commence d'abord à chauffer doucement, puis on augmente progressivement l'intensité du feu que l'on maintient, jusqu'à ce qu'on constate par le refroidissement du tuyau *d* que le dégagement a pris fin. Lorsqu'on est arrivé à ce point, il reste à vider le cylindre. Si l'on a employé un équivalent d'acide pour un de nitrate, la matière restant est solide, il faut donc démonter le couvercle, diviser le pain de sulfate par des pinces en fer et l'extraire avec des crochets. Si on emploie, comme nous l'avons indiqué ci-dessus, poids égaux d'acide à 600 et de nitrate, la matière est encore liquide; on la fait couler en ouvrant une tubulure conique de 5 à 6 centimètres de diamètre, située au bas du couvercle, bouchée pendant le travail par un tampon conique; la masse fluide tombe sur une plaque en fonte horizontale munie de rebords, où elle ne tarde pas à se solidifier.

L'acide nitrique recueilli dans les diverses bonbonnes n'a pas la même force. Dans les premières, il est toujours plus concentré, mais aussi plus chargé de vapeurs nitreuses, d'acide sulfurique et d'acide chlorhydrique. On l'extrait, soit par les robinets en grès *i*, soit au moyen de siphons en verre introduits par les ouvertures *k*. Suivant les besoins, on mélange les acides tirés des différentes bonbonnes, ou on recueille à part les acides de densités différentes. Les liqueurs acides des dernières bonbonnes sont souvent reversées dans les premières au lieu d'eau.

Avec l'appareil à cylindres des dimensions indiquées ci-dessus, on verse 3,5 à

4 litres d'eau dans la première bonbonne, 6 litres à 7,5 dans la seconde, 2,5 à 3,5 dans la troisième, et 2 litres à 2,5 dans les quatrième, cinquième et sixième.

Lorsqu'on ajoute assez d'acide dans le cylindre pour pouvoir en faire couler le contenu à la fin de l'opération, la fabrication de l'acide nitrique à 48° qui exige de l'acide à 66° dure 24 heures environ; celle de l'acide à 36°-37° qui permet d'employer l'acide à 60° et de moins ménager le chauffage dure 12 heures seulement, et l'on obtient environ 129 parties d'acide nitrique de 1,33 de densité.

Les appareils cylindriques que nous venons de décrire ont leurs fonds rapidement attaqués, parce que ces parties, n'étant pas soumises à l'action directe du feu, sont corrodées par les vapeurs nitreuses, malgré leurs garnitures. Pour obvier à cet inconvénient, quelques fabricants emploient des cylindres avec un fond venu de fonte et portant la tubulure de dégagement; ces cylindres sont complètement enveloppés par la flamme. Le bout sortant est fermé par une plaque en pierre pourvue d'une ouverture pour charger le nitrate. Le couvercle de cette ouverture est percé d'un trou pour l'introduction de l'acide, et en bas est un autre trou pour l'écoulement du sulfate acide.

Enfin ces appareils utilisent assez imparfaitement la chaleur du foyer et entraînent une consommation exagérée de combustible. Aussi renonce-t-on aux cylindres pour leur substituer les appareils suivants.

Chaudières ou marmites. — Ces appareils, dont l'un est représenté en coupe par la figure 172, se rapprochent beaucoup plus par leur forme générale de la dis-

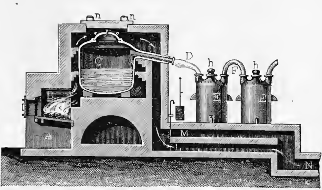


Fig. 172.

position des cornues. Ils se composent d'un vase en fonte C de $1^m,30$ de diamètre environ, et $1^m,50$ de profondeur pouvant recevoir 250 kilogrammes de sel. Le vase est muni en haut d'une large ouverture circulaire destinée à l'introduction du nitrate. Cette ouverture est bouchée, pendant le travail, par un couvercle en fonte, mastiqué avec un mélange d'argile et de gypse. Le couvercle est lui-même percé d'un trou pour l'introduction de l'acide, que l'on obture ensuite par un tampon en terre réfractaire. Pour rendre aussi faible que possible l'attaque du métal par les vapeurs acides, on a soin de disposer la chaudière dans le massif du fourneau, de telle sorte que les gaz chauds en lèchent toute la surface extérieure y compris le couvercle. Au-dessus de celui-ci, on a ménagé, dans la maçonnerie, une porte

fermée par une plaque en fonte creuse *nn*, remplie de cendres, afin d'éviter les pertes de chaleur.

La chaudière est chauffée par le foyer B, et entourée par les gaz de la combustion.

Les vapeurs d'acide nitrique s'échappent par le col de la cornue, qui est protégé à l'intérieur par un tube en grès soigneusement luté, pénétrant à 3 centimètres dans la chaudière, et faisant saillie de 10 centimètres en dehors ; une allonge D, en verre ou en poterie, lutée à ce tube, le raccorde aux récipients de condensation.

On vide la chaudière par l'ouverture supérieure, ou, ce qui est beaucoup plus commode, par une tubulure inférieure qui permet d'éviter un travail très pénible.

Une opération dure de 12 à 14 heures.

La disposition des appareils de condensation est la même que pour l'appareil précédent ; toutefois il en faut un peu plus, parce que la production est plus grande.

Ordinairement le carneau qui conduit les gaz à la cheminée est disposé de façon à pouvoir échauffer à volonté les premières bouteilles, pour éviter qu'au début de l'opération l'acide chaud ne les fasse briser. A cet effet le carneau N est divisé, par une cloison horizontale, en deux parties superposées M et L, et le registre, placé en tête, permet de faire passer à volonté les gaz de la combustion dans l'une ou dans l'autre. Au début on ferme le carneau L, et les gaz viennent échauffer les deux bouteilles E : lorsque celles-ci sont assez chaudes, on rouvre le carneau L. Cette complication est évidemment inutile dans les usines où l'on ne vide jamais complètement les premières bouteilles.

Lorsqu'on ne modère pas convenablement la chaleur au début de l'opération, surtout si l'on emploie de l'acide concentré, les premières vapeurs qui se dégagent sont fortement colorées en rouge. Cela provient de ce que l'acide sulfurique, non encore combiné entièrement à l'état de bisulfate, déshydrate et par suite décompose les premières parties d'acide nitrique mises en liberté. Ce phénomène initial a une importance très faible si l'on chauffe d'abord très modérément, et si l'on emploie de l'acide à un degré convenable (60° environ)[1]. Bientôt la totalité de l'acide sulfurique est combinée et a cédé son équivalent d'eau à l'acide nitrique, ce qui le garantit de la décomposition : il n'y a plus qu'à la fin de l'opération qu'on voit réapparaître des vapeurs rouges, parce qu'alors la température s'élève dans la chaudière au delà de 130°.

Préparation directe de l'acide blanc. — Dans quelques usines, on évite de mélanger l'acide chargé de vapeurs rutilantes, ainsi produit au début et à la fin de l'opération, avec le reste qui est blanc, en disposant deux batteries de bonbonnes reliées à la marmite par un robinet en grès à trois voies. En surveillant l'opération, on arrive ainsi à recueillir à part, presque complètement, l'acide qui distille pendant la période intermédiaire de la réaction, et à envoyer au contraire dans la deuxième batterie l'acide chargé de vapeurs rutilantes produites au commencement et à la fin : cet acide doit être purifié, ainsi que nous le verrons plus loin.

Fractionnement des produits. — L'acide nitrique des premières bouteilles est

1. Dans plusieurs usines on emploie l'acide provenant de la Tour de Glover étendu avec l'eau de lavage des sacs à nitrate.

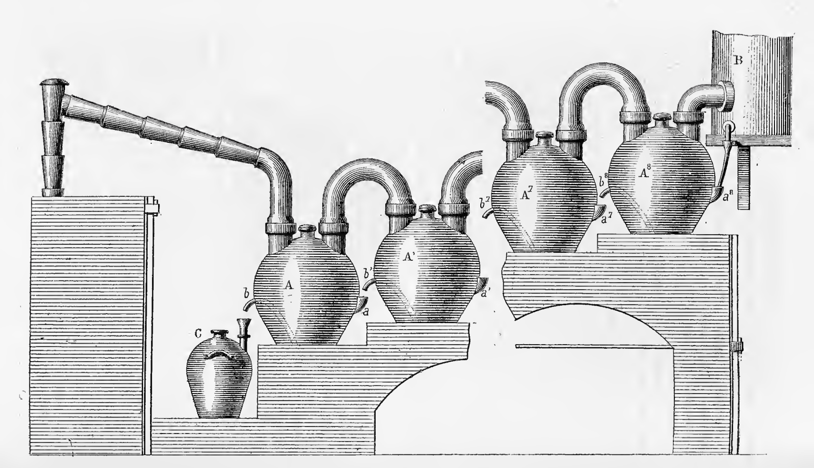


Fig. 173.

assez fort pour être livré au commerce; celui des derniers vases est trop faible : on le soutire pour le reverser dans les premiers, à moins qu'il ne s'agisse de préparer de l'acide monohydraté, auquel cas on ne met d'eau que dans les derniers vases. On tire l'acide monohydraté des premiers vases au bout de cinq heures, puis encore six heures après.

Rendement.— Comme avec les cylindres, on obtient ainsi un rendement de 127 à 129 parties d'acide à 36°B, en employant 100 parties de nitrate de soude.

Pour obtenir l'acide à 36°B, on met 20 litres d'eau dans la première bonbonne, 10 dans la seconde, 5 dans les autres. Pour avoir l'acide à 40°B on emploie respectivement 15, 7, 5 et 2 litres d'eau.

Une excellente disposition à adopter consiste à donner une longueur de plusieurs mètres au tuyau de dégagement, afin de refroidir les gaz : on forme ce tube de manchons en grès Doulton emboîtés les uns dans les autres. On évite ainsi la rupture des premières bonbonnes. Les vapeurs non condensées circulent ensuite dans une série de bonbonnes (fig. 173), disposées en cascades et réunies ensemble par des arceaux en terre cuite. Enfin les dernières traces passent dans une tour en poterie B, remplie de silex ou de fragments de coke, arrosés par une pluie d'eau, où l'acide hyponitrique et l'oxygène provenant de la décomposition de l'acide nitrique se recombinent presque entièrement, pour donner une dissolution très faible d'acide nitrique. Il est bon pour régénérer le plus possible d'acide nitrique de faire passer un excès d'air dans la tour. Enfin les dernières traces de produits nitreux peuvent être envoyées à la tour de Gay-Lussac, si la fabrication de l'acide nitrique est installée dans une usine à acide sulfurique. L'eau de la tour en poterie arrive dans la dernière bonbonne A^8, par exemple, par un entonnoir latéral, et s'écoule enrichie par le trop plein b^8 alimenté par le fond, elle pénètre de même dans la bonbonne A^7 où elle s'enrichit encore, et en circulant ainsi d'un bout à l'autre de la série arrive enfin à s'écouler par le trop plein b dans une tourie C, d'où on siphonne l'acide au fur et à mesure de sa production.

On règle le degré de l'acide recueilli par l'arrivée d'eau en queue. En donnant un fort tirage en queue on arrive à entraîner dans la tour les vapeurs rouges sans qu'elles se condensent dans les bonbonnes.

Comme la première bonbonne reçoit les impuretés, et contient de l'acide nitrique jaune, on en recueille parfois le produit à part, et on livre directement le liquide sortant de la bonbonne A^1. On obtient ainsi un acide presque blanc.

Avec cette disposition, on atteint un rendement plus élevé qui s'élève d'habitude à 135 pour 100 au lieu de 129.

On économise ainsi les luts, car on n'a pas à démonter l'appareil, on réalise une économie de main-d'œuvre, et on supprime les transvasements, ce qui rend le travail plus rapide, plus soluble et plus économique.

La disposition représentée figure 174 permet de faire le blanchiment en même temps que la condensation continue. Les vapeurs d'acide nitrique traversent d'abord une batterie de touries chauffées au bain de sable par la chaleur perdue du four de décomposition. On peut interrompre à volonté le chauffage par l'emploi d'un registre. Une tourie contient de l'eau tiède pour alimenter cette première batterie. Les vapeurs non condensés arrivent dans une deuxième, puis une troisième batterie non chauffées, où elles se mélangent avec de l'air aspiré à travers un serpentin de

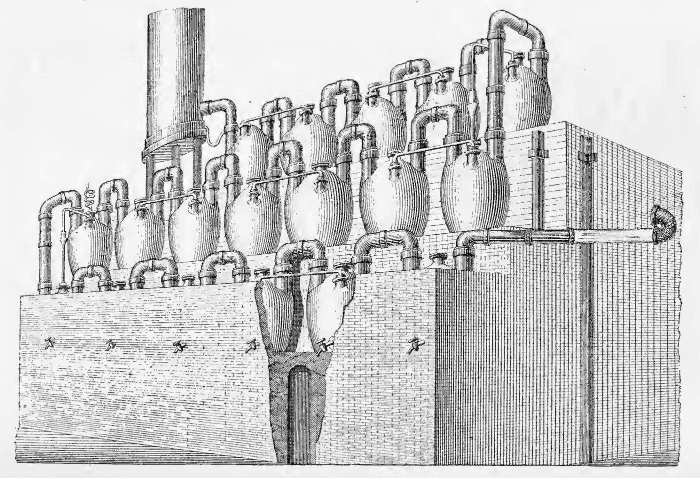


Fig 174.

verre fixé à la première bombonne : de cette façon les vapeurs rutilantes s'oxydent et régénèrent de l'acide nitrique dont les dernières traces sont absorbées dans une tour arrosée d'eau et qui alimente les deux batteries supérieures. Au sortir de la tour l'eau ne marque que 0°,5 ou 1°. Les vases communiquent par des syphons toujours amorcés. On règle le passage du liquide de la troisième série dans la seconde au moyen d'un syphon dont l'extrémité plonge dans une petite cloche que l'on soulève ou abaisse à volonté.

On retire de cette façon 27 p. 100 environ d'acide blanc.

PURIFICATION DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide nitrique ordinaire contient presque toujours une quantité d'acide hyponitrique, assez faible d'ailleurs, qui le colore en jaune ou en rouge. Il peut être employé, tel quel dans un certain nombre d'applications, où on ne le recherche que pour son pouvoir oxydant; mais on doit le priver d'acide hyponitrique pour la plupart des usages auxquels il est destiné.

Pour *blanchir* l'acide nitrique, on le chauffe pendant un temps assez court à la température de 85° qui suffit pour faire disparaître complètement l'acide hyponitrique.

L'opération se fait d'habitude dans des touries en grès chauffées dans un bain de sable ou mieux dans un bain d'eau que l'on porte à la température convenable par un jet de vapeur. Les touries sont munies d'un tuyau d'échappement conduisant l'acide hypoazotique dans un collecteur commun, qui le mène soit dans une tour à coke arrosée d'eau, soit au condenseur de Gay-Lussac.

Comme le nitrate de soude contient toujours des chlorures, l'acide nitrique est souillé par du chlore. On y trouve aussi presque toujours de l'acide sulfurique, et parfois du sulfate de soude ou de potasse, avec du fer, et des traces d'iode (provenant du nitrate de soude). Quelques applications de l'acide nitrique exigeant un produit plus pur, on opère comme il suit :

Pour se débarrasser du chlore, on ajoute à l'acide un léger excès de nitrate d'argent : on laisse déposer le chlorure d'argent qui se précipite très lentement et on décante. Le plus souvent, il est inutile d'éliminer l'excès de nitrate d'argent.

A la liqueur décantée, on ajoute du nitrate de baryte, et on laisse quelque temps digérer le réactif, précipité en partie avec le sulfate de baryte, puis on distille la liqueur claire. On peut également employer le nitrate de plomb.

D'après Sticren, on peut purifier l'acide nitrique, en le rectifiant sur le salpêtre, et mettant de côté les premières parties distillées qui contiennent le chlore et l'iode. Lorsque quelques gouttes recueillies ne se troublent plus par une addition de nitrate d'argent, on change le récipient, et on continue la distillation jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une faible quantité d'acide dans la cornue. Stieren aurait ainsi obtenu avec 85 kilogrammes d'acide à 40° B, préparé dans les cylindres, 56 kilogrammes d'acide pur à 41°B, et 36 d'acide impur dilué à 36°B.

Utilisation du sulfate de soude obtenu comme résidu de la fabrication. — Le sulfate acide de soude extrait des appareils ne peut être mieux employé qu'en l'ajoutant aux mélanges pour la fabrication du sulfate de soude.

On peut aussi saturer par la craie l'excès d'acide, laisser déposer le sulfate de chaux et obtenir de la liqueur neutre des cristaux de sulfate de soude (sel de Glauber).

APPLICATIONS DE L'ACIDE NITRIQUE.

L'acide nitrique sert principalement aux usages ci-dessous :

Fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide picrique, des nitrobenzines, du fulmicoton, de la nitroglycérine, des fulminates, etc., des nitrotoluènes, oxydation de l'anthracène, de l'acide arsénieux.

Dérochage du cuivre, des bronzes et laitons, affinage de l'argent et de l'or, épuration complète de l'argent, dédorage des bronzes, fabrication de l'eau régale, préparation du sous-nitrate de bismuth, des nitrates d'argent et de mercure, du bioxyde de mercure (*précipité rouge*), gravure à l'eau forte ; impression en jaune orangé sur soie, etc.

Emballage de l'acide nitrique. — L'acide nitrique est livré dans des touries en verre ou en grès, fermées avec un bouchon de même nature. Quand il s'agit d'acide blanc, on a soin d'habitude de revêtir le bouchon avec du soufre fondu.

Prix de revient. — D'après MM. Lunge et Naville, le prix de revient de l'acide nitrique s'établit comme il suit : (en supposant un rendement de 125 kilogrammes.)

Nitrate de soude	80.20 kilogr.	à fr. 35.00 les 100 kilogr.	fr.	28.07
Acide à 60°	80.00	3.42		2.74
Houille	70.60	14.50		0.73
Main-d'œuvre				0.92
Entretien				0.89
Frais généraux et divers				0.80
				34.16
A déduire pour le bisulfate de soude				4.10
Prix de 100 kilogr. acide nitrique à 36°				30.06

Ce prix est soumis aux fluctuations assez considérables du nitrate de soude.

Dans les usines où on atteint un rendement de 135 pour 100, le prix de revient est sensiblement plus bas.

Nitrate de soude	74.20 kilogr.	à fr. 35.00 les 100 kilogr.	fr.	25.97
Acide à 60°	74	3.42		2.53
Houille	50.60	14.50		0.73
Main-d'œuvre				0.93
Entretien				0.75
Frais généraux et divers				0.80
				31.71
A déduire pour le bisulfate de soude				4.29
Prix de 100 kilogr. acide nitrique à 36°				27.42

BIBLIOGRAPHIE.

Payen. — Précis de chimie industrielle.
Wagner et Gauthier. — Chimie industrielle.
Knapp. — Chimie technologique. — Traduction Debize et Mérijot.
Lunge et Naville. — Fabrication de la soude, T. I.
Wurtz. — Dictionnaire de chimie.

18935-36

ENCYCLOPÉDIE CHIMIQUE

PUBLIÉE SOUS LA DIRECTION DE

M. FREMY

Membre de l'Institut, professeur à l'École polytechnique, directeur du Muséum
Membre du Conseil supérieur de l'Instruction publique

PAR UNE RÉUNION

D'ANCIENS ÉLÈVES DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DE PROFESSEURS ET D'INDUSTRIELS

ET NOTAMMENT DE

MM. H. BECQUEREL, M. BERTHELOT, BOURGOIN, AD. CARNOT, CHASTAIN, CLOEZ, DEBIZE, DEBRAY, DITTE, DUCLAUX, DUQUESNET, GAUDIN, CH. GIRARD, L. GRUNER, HENRIVAUX, JOLY, JUNGFLEISCH, LEMOINE, LODIN, MALLARD, MARGOTTET, MOUTIER, NIVOIT, OGIER, PABST, PRUNIER, ROLLAND, SCHLAGDENHAUFEN, SCHLŒSING, SOREL, TERQUEM, TERREIL, URBAIN, VIEILLE, VILLIERS, ETC., ETC.

TOME V.

APPLICATION DE LA CHIMIE INORGANIQUE

1re Section : Produits chimiques — 1re Partie.

2e FASCICULE. — Par M. SOREL, ANCIEN INGÉNIEUR DES MANUFACTURES DE L'ÉTAT

Sel marin, Sulfate de soude, Acide chlorhydrique, Potasse, Soude procédé Leblanc, Carbonate de soude par l'ammoniaque, Soude par le cryolithe

PARIS

DUNOD, ÉDITEUR

LIBRAIRIE DES CORPS NATIONAUX DES PONTS ET CHAUSSÉES, DES CHEMINS DE FER DES MINES ET DES TÉLÉGRAPHES

49, Quai des Augustins, 49

1883

TROISIÈME PARTIE

SEL MARIN

INDUSTRIE DE STASSFURT.
SULFATE DE SOUDE ET ACIDE CHLORHYDRIQUE.
SOUDE. — SOUDE A L'AMMONIAQUE.

SEL MARIN ET SEL GEMME

(CHLORURE DE SODIUM)



Généralités. — Le chlorure de sodium, vulgairement connu sous le nom de sel, a été de tout temps une des substances les plus indispensables aux besoins de l'homme. Il joue un rôle important dans l'alimentation, et les populations du centre de l'Afrique, privées de cet élément précieux, l'estiment au point de lui donner une valeur monétaire. Chez les populations civilisées, non seulement il est utilisé pour l'alimentation de l'homme et des animaux, mais il forme la matière première d'une des industries chimiques les plus développées, la fabrication des alcalis.

Cette importance du sel dans la vie pratique explique le chiffre énorme de sa consommation : heureusement la nature a abondamment répandu cette matière dans presque toutes les parties du monde, et l'Europe, entre autres, en est richement pourvue.

État actuel du sel commun. — Le sel commun se trouve à la disposition de l'homme, soit à l'état solide, sous forme de sel gemme, soit à l'état de dissolution dans les lacs ou les sources salées, et surtout dans les eaux de la mer qui en contiennent une provision inépuisable.

Le sel gemme forme dans certains terrains des masses si considérables qu'on a dû le faire figurer dans la série des couches géologiques. On a été conduit par l'étude de ces gisements à se demander s'il avait été originairement amené des profondeurs du globe à la surface à l'état solide, et s'il était ensuite passé en dissolution dans les eaux de la mer; ou si, inversement, il s'était trouvé en dissolution dans les eaux des mers primitives, qui, en s'évaporant ou se desséchant, l'auraient finalement abandonné sous forme de sel gemme. Cette seconde hypothèse est admise comme la plus vraisemblable : la comparaison de la composition des résidus de l'évaporation de l'eau de mer avec les dépôts qui accompagnent les grands gisements de sel gemme de Stassfürt permet de vérifier l'exactitude de cette hypothèse [1].

1. Toutefois quelques naturalistes attribuent la production de certains gisements à des phénomènes éruptifs analogues à ceux qui se passent dans les déjections des volcans de boue.

Le sel gemme constitue des filons ou des amas : il est parfois absolument pur, le plus souvent il est mélangé à de l'argile, du sulfate de chaux et des sels alcalins ou alcalino-terreux. Ces gisements se rencontrent rarement dans les terrains primitifs, plus souvent dans les terrains tertiaires.

Presque toutes les régions du globe possèdent des gisements de sel gemme.

En Angleterre, on exploite dans le Cheshire (Northwich et Droitwich) des gisements d'une puissance encore inconnue qui se trouvent dans le trias.

L'Allemagne possède dans le trias et le calcaire coquillier une grande quantité de gisements dans les vallées du Rhin et du Neckar.

Dans la Saxe Prussienne existent de grands gisements, dont le plus connu est celui de Stassfürt, et qui se prolonge jusque dans le Hanovre.

La Lorraine possède, dans les vallées de la Seille et du Sanon, les mines de Vic, de Salsbourg et de Dieuze.

Les Alpes présentent, en Bavière et en Autriche, d'importants gisements dont l'épaisseur atteint jusqu'à 500 mètres. Ils appartiennent à la formation jurassique.

La Galicie possède les gisements très riches et très purs de Wieliczka et de Bochnia, au nord des Carpathes.

La France a, dans sa région de l'est, des dépôts de sel en Meurthe-et-Moselle, dans le Jura et la Haute-Saône, il y en a aussi dans l'Ariège et les Basses-Pyrénées; ils sont dans les terrains carbonifères et dans la formation jurassique.

Il y en a aussi à Cardona en Espagne, dans le terrain crétacé : ce gisement, qui a une puissance de 150 à 170 mètres, affleure à la surface du sol. La Sicile possède, dans la zone salifère, plusieurs gisements de sel gemme, mais mal exploités.

Les carbures d'hydrogène accompagnent souvent les gisements de chlorure de sodium : on signale leur présence simultanée dans les Alpes, les Carpathes, la Russie Asiatique, la Perse, l'Himalaya, la Chine, le nord de l'Afrique, l'Amérique du Nord, le Canada, les Andes boliviennes et péruviennes.

Souvent le sel commun ne forme pas de vastes dépôts exploitables directement, il est mélangé intimement dans l'argile. Les eaux souterraines, qui traversent ces couches, remontent à la surface du sol plus ou moins chargées de sel, en déposent par évaporation, et constituent ainsi des dépôts secondaires. C'est ainsi que se forment les efflorescences qui, pendant l'été, recouvrent les steppes de la Russie du Caucase.

Les lacs et les sources salés doivent avoir la même origine quoiqu'on ne connaisse pas toujours les gisements qui les alimentent. Lorsque les étangs ou les lacs salés produits par ces sources perdent, par évaporation, plus d'eau qu'ils n'en reçoivent, l'eau salée va en se concentrant et dépose sur les bords et sur le fond une couche dont l'épaisseur va en croissant.

Les lagunes de la mer Caspienne, la mer Morte présentent ainsi des bancs de sel assez puissants.

Le Grand Lac-Salé, à l'est des Montagnes-Rocheuses, dans l'Utah, est un des plus étendus que l'on connaisse, son eau est presque saturée. D'après Basset, elle a pour densité 1,102 à 17° C. On y trouve 13,67 pour 100 de matières fixes; 100 parties contiennent :

Chlore	7,34
Acide sulfurique (SO^5)	0,75
Sodium	3,83
Potassium	0,99
Calcium	0,06
Magnésium	0,30
Oxygène correspondant à l'acide sulfurique	0,15
	13,42

Enfin les eaux de mer constituent une source inépuisable de sel.

EXTRACTION DU SEL DES EAUX DE LA MER.

Composition de l'eau de mer. — A côté du chlorure de sodium qui domine dans les eaux de la mer, on trouve d'autres chlorures alcalins et alcalino-terreux, des sulfates et carbonates en moindre proportion, de la silice, du fer et de l'alumine, puis viennent une série de corps dont la présence n'est décelée que par l'analyse la plus délicate, savoir :

Le phosphore, le fluor, l'iode, le brome, l'azote, le carbone, le silicium, le bore, l'arsenic, le lithium, le rubidium, le cæsium, le baryum, le strontium, le manganèse, le zinc, le cobalt, le nickel, le cuivre, le plomb, l'argent, etc.

Voici les résultats de quelques analyses :

MATIÈRES DISSOUTES DANS 10,000 PARTIES D'EAU DE MER.

	CALAMAI.		USIGLIO.	DE BIBRA.			
	Lagunes de Venise.	Port de Livourne.	Méditerranée près de Cette.	Océan Pacifique.		Océan Atlantique.	
				de	à	de	à
Densité	1,0184	1,0231	1,0258	1,0264	1,0260	1,0244	1,0287
Chlorure de sodium	235,46	261,91	294,24	258,85	258,87	264,42	295,54
Chlorure de potassium	8,33	11,11	5,05	»	»	»	»
Bromure de sodium	»	»	5,56	3,07	4,01	3,26	5,20
Chlorure de magnésium	25,91	30,26	32,19	48,84	45,45	»	»
Sulfate de chaux	6,02	8,94	13,57	16,22	16,22	15,57	20,46
Sulfate de magnésie	27,50	30,90	24,77	11,17	11,04	5,84	10,66
Sulfate de potasse	»	»	»	15,59	13,27	14,99	18,10
Carbonate de chaux	»	»	1,14	»	»	»	»
Oxyde de fer	»	»	0,03	»	»	»	»
Total	301,22	343,12	376,55	352,33	347,08	325,85	356,95

Ainsi l'eau de mer contient en nombres ronds de 25 à 30 kilogrammes de chlorure de sodium par mètre cube.

Les échantillons dont la composition figure au tableau précédent ont été autant que possible prélevés en pleine mer. Ils accusent des variations de composition

assez grandes tenant en partie au mélange d'eaux douces, à des différences d'évaporation, à des conditions climatériques et géographiques diverses.

En vertu de leur densité plus faible, les eaux de fleuves ou de pluie peuvent rester assez longtemps à la surface de la mer sans s'y mélanger; aussi l'eau de mer est-elle plus chargée de matières salines à une certaine profondeur qu'à la surface. Toutefois des courants polaires peuvent changer cette loi, ainsi qu'on le voit dans une partie du bassin de l'océan Atlantique. L'influence du voisinage des côtes se fait surtout sentir dans les bras de mer enveloppés de terre, comme la Baltique. En 1861, H. Struve et A. Gœbel ont trouvé, pour 10 000 parties d'eau :

	Sund côté suédois.		Golfe de Riga.	
Chlorure de sodium	57,9	à 156,7	437,7	à 549,1
— potassium	1,1	2,3	7,7	13,4
— magnésium . . .	5,0	14,1	50,4	80,0
Sulfate de magnésie	1,8	9,5	23,9	32,7
— chaux.	2,1	17,1	28,1	40,2
Résidu desséché à 100°. . . .	49,2	204,3	578,7	712,7

En analysant les eaux d'un certain nombre de mers, Forchammer a obtenu les chiffres suivants, pour la teneur moyenne en sels :

Mer du Nord.	32,80 p. 1000
Cattégat et Sund	15,12
Mer Baltique	4,81
Mer Méditerranée.	37,50
Mer Noire..	15,89
Océan Atlantique.	34,30
Mer des Caraïbes.	36,10

Le chlorure de sodium entre environ pour les quatre cinquièmes dans les éléments salins de l'eau de mer; viennent ensuite, par ordre décroissant le chlorure de magnésium, le sulfate de magnésie, le sulfate de chaux et le chlorure de potassium.

En moyenne un mètre cube d'eau de mer renferme :

26	à	31	kilogr.	de chlorure de sodium
3		7	—	— magnésium
0,5		6	—	sulfate de magnésie.
0,14		6	—	sulfate de chaux.
0,01		1	—	chlorure de potassium.

On peut retirer le sel de la mer par trois procédés :

Évaporation spontanée à l'air libre dans des marais salants.

Évaporation à l'aide de combustibles.

Congélation.

Le premier procédé est plus répandu; c'est celui qui nous occupera d'abord :

PRODUCTION DU SEL MARIN PAR L'ÉVAPORATION SPONTANÉE DE L'EAU DE MER.

Dans tous les pays tempérés, on a recours à l'évaporation spontanée de l'eau de mer pour en extraire le chlorure de sodium. On est donc obligé, pour établir une exploitation régulière, de recourir à des travaux d'aménagement assez considérables.

Si l'eau de mer ne contenait que du chlorure de sodium, le problème de la production de sel pur serait des plus simples; il suffirait d'abandonner l'eau de mer à l'évaporation, pour que le sel finît par se déposer; mais, à cause de la présence des autres sels, il faut procéder avec une certaine méthode.

Au début de l'évaporation, l'eau de mer commence par perdre une portion considérable de son volume primitif, avant que le sel commence à se déposer. Lorsque le point de saturation est atteint pour l'un des sels contenus dans le liquide, et si l'évaporation continue, ce sel cristallise, et chacun des sels se sépare à son tour, à mesure que, le volume de la solution diminuant, le point de saturation correspondant à ce sel est atteint. Mais à partir d'un certain degré, le phénomène se complique par suite de la formation de sels doubles et des variations de températures.

Bien avant que des études scientifiques eussent été faites à ce sujet, la pratique avait indiqué la méthode à suivre pour obtenir du sel pur. Des recherches savantes ont enseigné à extraire des dernières eaux mères d'autres sels ayant une valeur industrielle considérable.

M. Usiglio, alors directeur des usines et salines de Salindres, a étudié les dépôts successifs fournis par un mètre cube d'eau de mer puisée à un mètre de profondeur à 5 kilomètres au large des salins de Cette. La densité de cette eau était 1,0258 ou 3°,8 B. Le tableau suivant [1] fait connaître à quel volume se réduit cette eau de mer lorsqu'elle atteint un degré de concentration donné, et la composition des dépôts formés successivement :

1. Usiglio, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXVII (3).

Degrés de l'aréomètre Baumé.	Volume restant après le dépôt.	DÉPOTS OBTENUS A DIFFÉRENTES DENSITÉS							
		Oxyde de fer.	Carbonate de chaux.	Sulfate de chaux hydraté.	Chlorure de sodium.	Sulfate de magnésie.	Chlorure de magnésium.	Bromure de sodium.	Chlorure de potassium.
degrés.	litres.	gr.	gr.	gr	gr.	gr.	gr.	gr.	gr.
3,5	1,000	»	»	»	»	»	»	»	»
7,1	0,533	0,0030	0,0642	»	»	»	»	»	»
11,5	0,316	»	traces	»	»	»	»	»	»
14,0	0,245	»	traces	»	»	»	»	»	»
16,75	0,190	»	0,0530	0,5600	»	»	»	»	»
20,60	0,1445	»	»	0,5620	»	»	»	»	»
22,00	0,131	»	»	0,1840	»	»	»	»	»
25,00	0,112	»	»	0,1600	»	»	»	»	»
26,25	0,095	»	»	0,0508	3,2614	0,0040	0,0078	»	»
27,00	0,064	»	»	0,1476	9,6500	0,0130	0,0356	»	»
28,50	0,039	»	»	0,0700	7,8960	0,0262	0,0434	0,0728	»
30,20	0,0302	»	»	0,0144	2,6240	0,0174	0,0150	0,0358	»
32,40	0,023	»	»	»	2,2720	0,0254	0,0240	0,0518	»
35,00	0,0162	»	»	»	1,4040	0,5382	0,0274	0,0620	»
Total des sels déposés......		0,0030	0,1172	1,7488	27,1074	0,6242	0,1532	0,2224	»
Ajoutant les sels contenus dans les 162 cc. restant.		»	»	»	2,5885	1,8545	3,1640	0,3300	0,5339
Total de sels contenus dans 1 litre d'eau de mer........		0,0030	0,1172	1,7488	29,6959	2,4787	3,3172	0,5524	0,5339
Analyse directe de 1 litre d'eau de mer......		0,0030	0,1170	1,760	30,1830	2,5410	3,3020	0,570	0,518
Différences....		»	»	−0,0112	−0,4871	−0,0623	+0,0152	−0,0176	+0,0159

Ainsi, le sel marin commence à se déposer, lorsque l'eau mère marque entre 25° et 26°; jusqu'à ce point, il ne s'est précipité que du carbonate de chaux et du sulfate de chaux hydraté. Ce dernier continue à se déposer jusqu'à ce que, l'eau mère marque 30°. Le sulfate de magnésie et le chlorure de magnésium commencent à cristalliser avec le chlorure de sodium, mais jusqu'à 32°, il s'en dépose encore peu.

De 32 à 35° la proportion de sulfate de magnésie qui se dépose (à 6 équivalents d'eau) le jour est déjà sensible, mais quand les nuits sont très fraîches, la concentration n'augmentant pas, il ne se dépose pour ainsi dire pas de chlorure de sodium, tandis qu'il cristallise beaucoup de sulfate de magnésie (avec 7 équivalents d'eau).

A partir de 35°, il continue à se déposer pendant les nuits froides du sulfate de

magnésie presque pur; l'eau mère qui reste ne marque plus que 33 à 34°; elle donne pendant le jour un dépôt très mélangé de chlorure de sodium, de chlorure et de bromure de magnésium, de sulfate de magnésie, de chlorure de potassium, de sulfate double de potasse et de magnésie ($KO,SO^3O + MgO,SO,^3 + 6HO$).

Il se dépose ensuite, pendant le jour et la nuit, un chlorure double de potassium et de magnésium ($KCl,2MgCl,6HO$), qui, pendant les nuits très froides, est mélangé de sulfate de magnésie.

La dernière eau mère, dont la densité s'élève à 38° B, ne contient plus qu'un peu de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie, mais beaucoup de chlorure de magnésium, qui se sépare lorsqu'on refroidit la liqueur à 5° ou 6°.

Les dernières eaux sont évacuées à la mer.

Marais salants. — Généralités. — L'extraction du sel marin, par évaporation spontanée de l'eau de mer, dépend essentiellement du climat. En Dalmatie, elle se fait d'ordinaire de mai en juillet, sur les rives françaises de la Méditerranée, elle se prolonge jusqu'en août et même en septembre, sur les côtes françaises de l'Atlantique, on comprend que cette industrie a beaucoup moins d'importance.

Dans le Portugal, l'exploitation des salines a lieu sur une vaste échelle : les principaux centres d'exploitation sont à Saint-Ubes, Alcacer do Sal, Sétubal, Oporto, Ancyro et Figueras. Elle est moins développée sur les côtes d'Espagne ; en France elle a une grande importance, surtout sur les côtes de la Méditerranée, les côtes de l'Atlantique et de la Manche produisent relativement peu.

Au nord-ouest de l'Europe on trouve des exploitations sur les côtes de l'Angleterre et de l'Écosse.

Dispositions générales des marais salants. — En général les marais salants sont constitués par une triple série de bassins, appelés *marinhas au Portugal, marais salants en France, salzgarten ou meersalinen en Allemagne.*

On établit généralement ces bassins dans une anse de la côte; ils communiquent avec la mer par un réservoir préparatoire où les eaux se clarifient : elles commencent à se concentrer dans la première série de bassins où elles déposent le carbonate de chaux et l'oxyde de fer; dans la seconde série, elles se concentrent jusqu'au point de concentration, dans la troisième elles déposent le sel. La profondeur des bassins va en décroissant, à mesure qu'on se rapproche de ceux de la troisième série, dont les dimensions sont assez faibles, afin de faciliter le travail de la récolte. Les divers bassins sont en communication par de nombreux canaux, et les eaux mères inutilisables retournent des derniers à la mer. Des digues les séparent et servent à amonceler le sel recueilli.

Les bassins doivent être étanches, aussi commence-t-on par les revêtir de terre argileuse. Sur les bords de la Méditerranée et en Portugal, on cultive sur le fond des conferves qui feutrent le fond, facilitant ainsi le travail de la récolte et empêchant la souillure du sel par la boue du fond. Tous les ans on a soin de bien aplanir le fond des bassins et de bien égaliser le feutre qui le garnit.

Lorsqu'il se produit des marées sur la côte, on s'attache à établir les marais salants un peu en dessous du niveau des hautes mers, de façon qu'on puisse les rem-

plir à marée haute, au moyen d'un canal muni de vannes et évacuer les eaux mères à marée basse.

Sur les côtes de la Méditerranée, à peu près dépourvues de marées, on ne peut disposer toute la surface aménagée au-dessous du niveau de la mer, quand même le terrain le permettrait, car on serait exposé à voir les eaux de pluies étendre les eaux en sel ; on a donc recours à des machines élévatoires pour élever les eaux prêtes à déposer.

Souvent on intercalle entre les séries de bassins des citernes destinées soit à

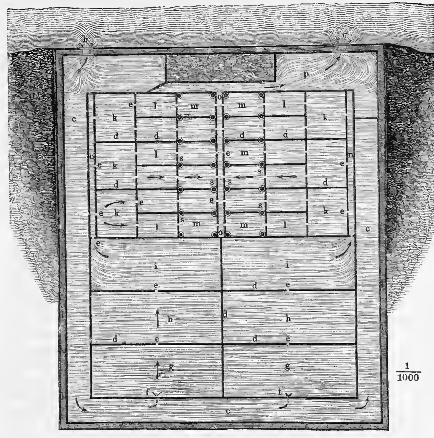


Fig. 175.

recevoir les eaux saturées en cas de pluies persistantes, ou les eaux mères destinées à l'extraction de sels divers, soit à répartir plus uniformément le travail entre les diverses parties du marais.

Les marais salants exigent de très grandes surfaces, en raison des énormes quantités d'eau à évaporer sous l'influence du soleil et du vent.

Marais salants d'Istrie. — La forme adoptée en Istrie est celle d'un rectangle d'une superficie d'un hectare environ, limité par des digues *a* (fig. 175). Le bassin

de clarification est réduit à un simple fossé *c*, communiquant avec la mer par l'écluse *b*. De ce fossé l'eau passe par les ouvertures *f* dans une quadruple série de bassins séparés par des digues *d*; elle pénètre d'abord dans les plus grands bassins *g, h, i*; puis de là par les rigoles *n* dans les bassins *kk, ll, mm*. Les vannes *ee* règlent les passages d'une série dans l'autre. Les bassins *mm* servent à la cristallisation, l'eau mère est évacuée dans la portion *pp* du canal de ceinture, et renvoyée par une écluse à la mer. En cas de pluies on recueille les caux *en sel* dans des citernes couvertes *ss*.

Marais salants du Portugal. — Au Portugal, on se contente souvent d'un seul bassin de concentration : on attribue au feutrage du fond du bassin la pureté du sel, qui serait débarrassé du chlorure de magnésium par diffusion à travers ce feutrage. Par contre ces sels contiennent une quantité notable de sulfate de magnésie. On avait attribué à cette circonstance leurs bons effets pour la salaison de la morue, mais on sait maintenant qu'il faut les attribuer à la blancheur, à la grosseur et à la cohésion des cristaux qui en fondant lentement facilitent l'imprégnagnation graduelle de la chair. On arrive aux mêmes résultats avec les sels anglais et les sels du midi suffisamment grenus.

A Sétubal, on forme les marais salants en délimitant de vastes bassins de 100 à 150 mètres carrés et de 0m,20 de profondeur par des chemins de 1 mètre de largeur. Ces bassins communiquent avec un grand réservoir. L'eau forme au bout d'une vingtaine de jours une couche de sel presque sec de 4 à 5 centimètres. Après la récolte, on admet une nouvelle quantité d'eau, mais on n'évapore plus à sec. Si la saison le permet on fait une troisième récolte, on recouvre le marais d'une couche d'eau épaisse de 50 à 60 centimètres, qui sert à cultiver la couche de conferves. En juin, on approprie les carrés pour une nouvelle campagne.

SELS DU PORTUGAL.

	1re qualité	2e qualité	3e qualité
Chlorure de sodium.	93,19	89,19	80,09
Sulfate de magnésie.	1,69	6,20	7,26
Sulfate de chaux.	0,56	0,81	3,57
Matières insolubles.	0,11	0,20	0,20
Eau.	2,45	3,60	8,36
	100,00	100,00	99,49

Berthier.

Marais salants du Midi de la France. — Les marais salants du Midi peuvent être cités comme un exemple à suivre dans l'industrie salinière.

Comme l'on est obligé de produire mécaniquement les mouvements d'eau, et qu'on a à se garder de l'invasion des caux de pluie, enfin comme la valeur du sel recueilli est relativement faible, on doit s'attacher à remplir les conditions suivantes, qui sont les plus favorables à l'exploitation :

1° N'élever les eaux que lorsqu'elles sont aussi concentrées que possible afin d'éeonomiser le travail méeanique;

2° Établir les *tables salantes* à un niveau plus élevé que la mer, pour pouvoir les isoler des eaux de pluie et des infiltrations des terrains voisins;

3° Établir les *tables salantes* le plus près possible des lieux d'expédition.

La figure 176 représente l'installation d'un salin des environs de Montpellier. L'eau est amenée par une éeluse B dans un vaste bassin C de eontour irrégulier, situé autant que possible en dessous du niveau de la mer A. Ce bassin doit avoir la plus grande étendue possible et peu de profondeur, afin que la masse d'eau présente une grande surface à l'évaporation. Généralement sa superficie est trop faible pour permettre d'amener les eaux à marquer 24 à 25° B. On fait done arriver les eaux soit par une pente convenablement ménagée, soit par des maehines dans des bassins reetangulaires *d*, *d*, appelés *partènements extérieurs* ou *inférieurs*, dans lesquels s'aehève la concentration. Ces bassins sont moins profonds que le premier, et par suite l'évaporation y est très aetive. Pendant que les eaux se concentrent, elles se dépouillent de leur carbonate de ehaux et de l'oxyde de fer.

Au fur et à mesure des besoins, si le mouvement ultérieur ne peut plus se produire par gravitation, on dirige les eaux par une rigole EE dans des puits F, que l'on appelle *puits des eaux vertes*. Des roues à tympans, ou d'autres maehines élévatoires (aetuellement on préfère des pompes munies de elapets à ressorts marehant à grande vitesse) élèvent les eaux de ces puits dans une rigole GG qui les amène dans de nouveaux bassins d'évaporation *hh*, où elles eontinuent à se eoneentrer (chauffoirs, partènements intérieurs ou supérieurs). Là elles déposent du sulfate de ehaux hydraté en eouches que l'on doit enlever au bout d'un eertain nombre d'années.

Quand les eaux ont atteint environ 24°, et sont par suite sur le point de déposer le ehlorure de sodium, on les fait couler par une rigole JJ dans de nouveaux puits *k*, qu'on appelle *puits de l'eau en sel*. De là, des pompes les élèvent dans un grand bassin ou *avant-pièce* I où elles déposent les troubles qu'ont pu soulever les pompes. Cette avant-pièee doit être disposée au point le plus élevé des marais salants afin que les eaux ne soient plus troublées par des mouvements de maehines.

De l'avant-pièce part une rigole LL qui alimente les *tables salantes nn*, de dimension beaueoup plus petite, et dressées avec le plus grand soin. La distribution se règle par de petites rigoles transversales qu'on appelle *aiguilles*. Les aiguilles servent également à l'éeoulement des eaux, qui ont abandonné la majeure partie de leur sel sur les tables salantes : elles amènent les eaux mères dans un eanal de eeinture OO d'où on les fait éeouler à la mer, si on ne veut pas les exploiter davantage.

Si le terrain le permet on fera toute la cireulation jusqu'aux partènements intérieurs inelusivement par gravitation, et on n'élèvera les eaux que lorsqu'elles seront en sel, e'est-à-dire lorsqu'elles seront réduites au einquième environ de son volume : ce qui diminue beaueoup les frais d'évaporation. En tout eas, l'*avant-pièce* doit être à la suite des maehines élévatoires pour que les eaux puissent s'y éelaireir.

Il est prudent d'entourer l'établissement d'un fossé de ceinture PP pour empêcher l'invasion des eaux donees.

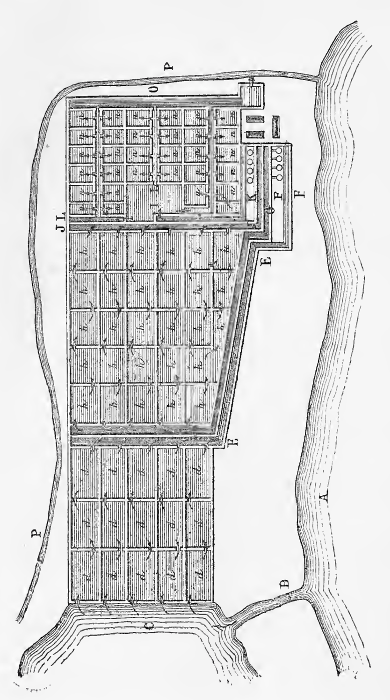


Fig. 176.

Voici la distribution d'un des nombreux salins du Midi :

Partènements extérieurs	250	hectares	eaux de	3°,5 à	8° B
— intérieurs	40	—	—	8	18
Avant-pièces	8	—	—	18	25
Tables salantes	52	—	—	25	32

En général on donne aux tables salantes un sixième de la superficie totale dans un terrain argileux, un dixième dans les terrains sablonneux.

On admet qu'on récolte au maximum les deux tiers du sel contenu dans l'eau soumise au traitement, le reste est perdu avec les eaux mères, par les infiltrations et les nombreuses causes de déchets. Or une tonne de sel étant contenue dans 36 mètres cubes d'eau de mer, il faut faire circuler dans le marais salant 54 mètres cubes d'eau. Quand celle-ci est concentrée au point d'*être en sel* (24 à 25° B.), elle est réduite à 6,05 mètres cubes. Aussi, quand la proximité des moyens de transport le permet, choisit-on de préférence, pour l'établissement d'un salin, un terrain situé en dessous du niveau de la mer, qui permet de faire circuler les eaux par gravitation sur les partènements, et de les concentrer à 24-25° sans dépense de force motrice. A partir de ce point on les élève dans les partènements supérieurs.

Travail dans les salins du Midi. — L'opération du salinage sur les tables salantes peut être intermittente ou continue.

Dans le premier système, chaque table est alimentée séparément, et l'on y remplace constamment l'eau évaporée par de nouvelle eau en sel. Le liquide se concentre donc d'une façon progressive jusqu'à ce que, la table étant remplie, les eaux mères soient bonnes à rejeter. La pureté du sel dépend du degré atteint par l'eau mère avant qu'on l'évacue.

Dans la méthode continue, on fait communiquer un certain nombre de tables par des déversoirs et l'eau en sel arrive constamment de l'avant-pièce dans la première table de la série. Suivant la vitesse de la circulation et la dimension totale des tables réunies en série, l'eau atteint en sortant 30° et même 35°. Le sel se dépose dans chaque table dans un liquide de degré sensiblement constant. Pendant la nuit l'évaporation est à peu près nulle, et par suite on doit arrêter la circulation.

Une pluie d'orage peut détruire la récolte du sel ; toutefois si les tables sont remplies d'eau en sel et si la pluie n'est pas trop violente le danger n'est pas trop grand, parce que l'eau douce surnage sur l'eau mère très concentrée ; elle s'échappe en partie sans trop de pertes par les déversoirs des tables, le reste s'évapore rapidement.

Certains salins n'interrompent pas absolument le travail à l'automne : les eaux se concentrent jusqu'à 8 ou 12° dans les partènements pendant l'arrière-saison. Il est difficile de dépasser ce point. On les emmagasine ensuite en couche épaisse soit dans les partènements supérieurs soit dans des réservoirs spéciaux.

Les eaux qui se trouvent concentrées sur les partènements en automne, à la fin de la campagne des tables salantes, sont emmagasinées de même dans des réservoirs en très forte couche. Ces réservoirs doivent être aussi étanches que possible. Pour éviter la dilution de ces eaux concentrées par la pluie, on recouvre les eaux en

réserve avec des nattes de jonc qui brisent la pluie et empêchent son mélange avec la saumure. L'eau douce s'écoule par des déversoirs.

Dans les salins où l'on prend ces dispositions, on fait repasser ces eaux fortes sur les partènements au printemps pour leur faire regagner leur degré. On peut ainsi commencer plus tôt la récolte.

Dans les salins où l'on tient à recouvrir le sol d'une couche feutrée de conferves (*Microcoleus cervium*), on procède comme il suit après la levée du sel à l'automne.

On recouvre les tables salantes d'une couche de 10 centimètres d'eau de mer. Dans cette eau peu concentrée le feutre se développe rapidement; lorsque l'eau a atteint 8°, on la rejette ou on la renvoie aux réservoirs, on laisse le sol se ressuyer sans attendre qu'il se fendille. On recommence à faire arriver de l'eau de mer, qu'on fait de nouveau écouler quand elle a atteint 8°, et ainsi de suite jusqu'au printemps.

Quand on se dispose à reprendre le travail, on chasse cette eau faible qui recouvre les tables salantes, on laisse le sel se ressuyer, ou le recouvre d'une couche faible d'eau à 18° pour restituer au sol une certaine dose de sel de magnésie qui le rend hygrométrique. On égoutte de nouveau les tables, on les laisse sécher, puis on passe le rouleau pour bien dresser le fond, l'affermir et consolider la couche de feutre.

Pendant ce temps, les eaux de réserve reversées sur les partènements supérieurs et l'avant-pièce se concentrent jusqu'à 25° : elles atteignent généralement ce point à la fin de mai ou au commencement de juin. On les fait alors arriver sur les tables salantes sous une épaisseur de 25 à 35 centimètres. Il est bon que leur densité ne dépasse pas 25°, parce qu'elles déposeraient trop rapidement leur sel qui formerait des croûtes trop adhérentes sur le fond.

L'évaporation est d'autant plus active que l'air est plus chaud et plus sec, et que le vent est plus intense. L'opération est généralement arrêtée en août; dans les années favorables on peut parfois la prolonger jusqu'en septembre.

On admet qu'en moyenne il se dépose une couche de 1 millim. de sel par jour, ce qui correspond à l'évaporation de six ou sept millimètres d'eau.

Après 40 jours de travail, on procède au levage du sel. On fait écouler les eaux soit à la mer, soit dans des réservoirs. Quand la table est bien égouttée, on procède à l'enjavelage, c'est-à-dire, que les ouvriers réunissent le sel en petits tas coniques, appelés *gerbes* ou *javelles*, qui contiennent de 4 à 5 tonnes. On se sert pour cela de pelles plates en bois, bordées d'un filet de laiton ou de cuivre, fig. 176 *bis*. Le sel en gerbes s'égoutte quelques jours, puis on le transporte sur les digues ou *graviers*, où l'on forme d'immenses tas appelés *camelles*. On a soin de protéger ceux-ci contre la pluie en les recouvrant de tuiles ou de nattes de jonc.

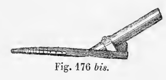


Fig. 176 *bis*.

Les couches de sel qui recouvrent les tables ont de 40 à 50 millimètres d'épaisseur. On compte qu'une épaisseur de 10 millimètres correspond à un poids de 14 kilogr. de sel par mètre carré. Le travail du levage dure de quatre à cinq semaines

La qualité du sel dépend du degré des eaux mères où il s'est déposé. On distingue dans les salins du Midi trois qualités de sel :

1re qualité, sel déposé dans des eaux marquant de 25° à 27° ;
2e — — 27 29 ;
3e — — 29 32,5.

La composition de ces diverses qualités est indiquée dans le tableau suivant :

	1re qualité.	2e qualité.	3e qualité.
Sulfate de chaux	1 à 1,2 p. 100	0,8 à 0,9 p. 100	0,3 à 0,4 p. 100
— de magnésie	0,2 à 0,3 —	0,5 à 0,6 —	0,8 à 1,2 —
Chlorure de potassium	»	»	traces
— de magnésium	0,1 à 0,4 —	0,4 à 0,5 —	0,7 à 1,5 —
Matières insolubles	traces	0 à 0,2 —	0 à 0,2 —
Humidité	2 à 4 —	4 à 6 —	6 à 8 —
Chlorure de sodium	95 à 98 —	93 à 96 —	90 à 94 —

Ainsi les matières insolubles sont en très faible quantité dans les salins bien tenus. On voit qu'à mesure que le sel se dépose dans une eau mère plus concentrée, la proportion de sulfate de chaux diminue, mais celle des sels de magnésie augmente.

La première qualité sert à la consommation, après avoir été broyée à la meule. La deuxième qualité est surtout employée par les usines de produits chimiques, la troisième sert surtout à la salaison.

Marais salants de l'Ouest de la France. — Les marais salants de l'Ouest de la France ne peuvent être exploités par la même méthode que ceux du Midi. L'irrégularité du climat exposerait à perdre le sel qui s'est déposé si l'on attendait trop longtemps pour le récolter. D'un autre côté, l'amplitude des marées permet de disposer les marais salants de façon à produire tous les mouvements des eaux sans machines.

A l'époque des grandes marées, on fait arriver l'eau dans de vastes réservoirs appelés jas ou vasières A (fig. 178) qui servent à l'alimentation pendant l'intervalle des grandes marées. L'eau dépose dans ces premiers bassins le limon et se clarifie. De là elle passe par une vanne pratiquée dans un canal *a* appelé *fare* ou *gourmas* dans les *adernes* ou *grands œillets* BB qui jouent le rôle des partènements supérieurs des salins du Midi, mais la circulation s'y fait sous une couche beaucoup plus mince. Des grands œillets, l'eau passe par un autre conduit (faux gaurmas) D dans un canal EE (nommé *mort*) qui la conduit aux tables *tt*, ensuite elle arrive dans le *muant*, dernière série de bassins *mm* qui la distribue par de petites rigoles dans les *délivres* ou *petits œillets oo* qui forment l'équivalent des tables salantes : là elle ne forme qu'une couche de trois à cinq centimètres. On conçoit que, suivant l'état de l'atmosphère, la concentration de quantités aussi faibles d'eaux mères est très irrégulière, et que la composition du sel recueilli est très variable.

Tous les jours le *saulnier* ou *paludier* va briser avec son rateau la couche mince

de sel qui s'est formée à la surface du liquide, et ramène au bord le sel formé en évitant de le mélanger avec la terre qui forme le fond des bassins. Il lave le sel en le remuant dans son eau mère et en forme de petits tas sur les *bosses* qui séparent les œillets.

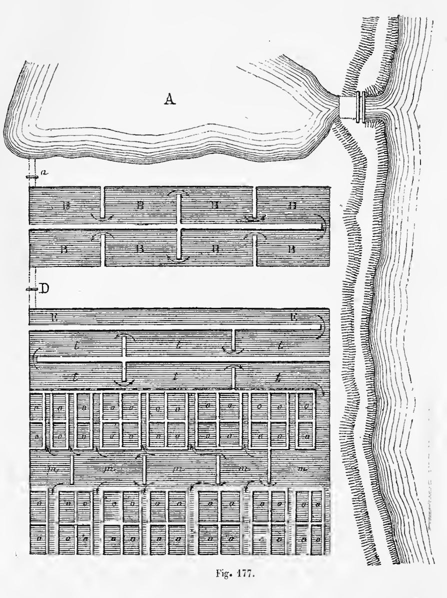


Fig. 177.

Cette récolte ne se fait que toutes les semaines si le temps n'est pas favorable. Elle dure de juin en septembre.

Quand les premiers tas sont égouttés, on les transporte au bord des marais salants et on forme de grands tas ou *mulots* que l'on recouvre d'une couche de terre glaise

et de roseaux. Il se produit un phénomène de déplacement, comme pendant le *terrage* du sucre, et une partie des sels déliquescents de magnésie sont peu à peu expulsés.

Une fois la récolte faite, on introduit de nouvelle eau, sans évacuer les eaux mères ; chaque fois le chlorure de magnésium existant dans ces eaux mères facilite le travail, en diminuant la solubilité du chlorure de sodium, mais on conçoit que le sel est par le fait même impur.

Le mode de travail adopté dans les salins de l'Ouest force à faire la récolte du haut des chaussées, par suite les petits œillets ne peuvent avoir que 6 à 7 mètres de largeur ; il en résulte que l'établissement de ces nombreuse chaussées détermine une grande dépense. La main-d'œuvre est aussi plus coûteuse que dans les salins du Midi, car un paludier étant obligé d'aller briser les croûtes de sel et de récolter le peu de sel déposé chaque jour, ne peut diriger qu'un ou deux hectares de marais salants, tandis que le saulner du Midi en dirige 25 à 30.

L'aménagement d'un salin de l'Ouest est fait d'après les proportions suivantes :

Vasière.	40 à 42 p. 100.
Fares et Adernes	38 à 40
Œillets.	6 à 7
Délivres et conduits intérieurs.	1 à 5

Le sel brut de l'Ouest est beaucoup plus impur que celui du Midi ; on le raffine par une lévigation dans de l'eau saturée de sel, qui enlève les boues qu'il contient : cette eau sert un grand nombre de fois, de sorte qu'elle devient assez riche en sels de magnésie pour que le sel raffiné en contienne autant que le sel brut.

Après la lévigation qui se fait dans de grandes caisses de bois, on soumet le sel à un séchage ; malgré cela le sel est toujours humide, à cause de la présence des sels déliquescents de magnésie.

Les sels de l'Ouest ont pour composition moyenne :

	Sel brut	Sel raffiné
Sulfate de chaux......	0,50 à 0,80 p. 100	0,50 à 0,80 p. 100
— de magnésie,......	0,50 à 1,50	0,25 à 0,80
Chlorure de magnésium...	0,80 à 1,50	0,06 à 1,50
— de potassium......	Traces	Traces
Humidité......	8,00 à 12,00	6,00 à 10,00
Matières insolubles......	0,20 à 1,00	0,00 à 0,20
Chlorure de sodium......	85,00 à 92,00	90,00 à 95,00

Voici, d'après M. Roux (de Rochefort), une méthode donnant un sel plus pur. L'eau de mer reçue dans une avant-pièce, dite *nourrice*, y est concentrée jusqu'à 24° B. On l'amène ensuite dans trois aires latérales où elle arrive parfaitement claire. On lui donne, dans ces aires, une épaisseur de 2 à 3 centimètres, et on l'y maintient dix ou quinze jours suivant l'état de l'atmosphère, sans l'agiter ni la brasser. Le sel se dépose parfaitement blanc, en couches de plus en plus épaisses. On règle le degré des eaux mères de façon à le maintenir au-dessus de 27 à 28°.

A mesure que l'on retire de l'eau de la *nourrice*, on la remplace par l'eau du *muant*.

Le sel recueilli est mis à égoutter, ou séché dans un appareil centrifuge. Les cristaux forment des trémies volumineuses, dont on prolonge la cristallisation autant que le temps le permet. A l'approche d'un changement de temps, on enlève le sel avec les précautions ordinaires.

D'après M. Roux, le sel *a* obtenu par son procédé et le sel *b* extrait comme nous l'avons indiqué ci-dessus auraient la composition suivante :

	a	*b*
Matières insolubles	0,124	0,440
Eau	2,439	8,541
Sulfate de magnésie	0,090	0,354
Sulfate de chaux	0,283	1,050
Chlorure de magnésium	0,049	0,955
Chlorure de sodium	97,006	88,650
Perte	0,009	0,010
	100,000	100,000

Procédés anglais et hollandais. — A Leamington, en Angleterre, on commençait par concentrer l'eau de mer dans des marais salants, puis on achevait l'évaporation presque à siccité au feu de houille dans des poêles en tôle ; le sel était jeté dans des auges en bois perforées où il se trouvait moulé en pains consistants par la cristallisation des eaux mères. Maintenant, on dissout du sel gemme impur dans de l'eau de mer et on concentre la dissolution par la chaleur. Le même procédé est suivi en Hollande et dans le Nord de l'Allemagne. Les sels obtenus représentent un moyen terme entre le sel ignigène et le sel marin.

Laveries de sable marin. — Sur les côtes de l'Avranchin, et sur quelques côtes anglaises, on a employé une variante du même travail. On lessivait des sables mouillés par l'eau de la mer qui s'y était spontanément concentrée par suite d'une exposition à l'air. On choisissait pour ce travail une certaine longueur de côtes sablonneuses qui n'étaient baignées par l'eau qu'aux marées hautes ; ou, si la configuration des côtes ne s'y prêtait pas, on formait des monticules artificiels. La couche supérieure, où le sel marin était venu s'effleurir, était recueillie par un temps sec et lessivée méthodiquement à l'eau de mer, ce qui constituait une solution plus ou moins concentrée, qu'on évaporait sous l'action d'une chaleur artificielle.

Extraction du sel marin dans la Russie méridionale. — Dans la Russie méridionale et en Crimée, on utilise pour la récolte du sel marin, des bassins naturels qui existent à l'embouchure des fleuves coulant à travers les steppes. A l'intérieur des barres de ces fleuves, il se forme un estuaire assez large et d'une faible profondeur (liman). La mer envahit ces bassins sous l'action des grandes marées et sous l'influence de certains vents persistants qui soulèvent les eaux. Lorsque cette invasion se produit pendant la saison sèche, l'eau des estuaires est fortement salée ; l'évaporation y détermine la formation de dépôts de sels assez épais pour pouvoir

être exploités vers la fin de juillet. Cette épaisseur qui ne dépasse pas 2 ou 3 centimètres sur les bords, augmente à mesure qu'on s'en éloigne, et atteint parfois 0^m30. On enlève le sel à la pelle et on le met sur les bords.

Ce travail est pénible, l'eau saturée de sels exerce, en effet, sur la peau une action très irritante; et, en certains points, les ouvriers sont exposés à être engloutis dans les limons mouvants qui forment souvent le fond des bassins.

Extraction du sel marin par congélation de l'eau de mer. — Si l'on expose à la congélation une eau chargée de sel, il se fait un partage en glace formée d'eau presque pure, et en eau demeurant liquide, et naturellement plus concentrée. Si l'on enlève la croûte de glace, et si l'on fait de nouveau congeler le liquide, une nouvelle portion de l'eau est encore enlevée sous forme de glace, et l'on finit ainsi par obtenir une eau salée assez concentrée pour que le sel puisse se séparer après une courte évaporation à la chaleur artificielle. Pour obtenir un sel plus pur, on précipite la magnésie par de la chaux caustique : le sulfate de chaux se dépose d'abord, puis le sel marin imprégné d'un peu de chlorure de calcium qu'on enlève le mieux possible par un terrage, et le chlorure de calcium reste en majeure partie dans les eaux-mères. On emploie ce procédé dans le nord de la Russie d'Europe et en Sibérie.

Composition chimique du sel marin. — Le tableau ci-dessous donne la composition du sel marin. Ce sel contient généralement plus de matières étrangères que celui qui provient d'autres sources : mais, pour les usages domestiques, il est plus recherché à cause d'une saveur particulière qu'il doit à son origine même.

Les sels les plus estimés sont ceux du Portugal : en première ligne figurent les sels de Saint-Ubes et ceux d'Alcacer de Sal, qu'on emploie de préférence pour les salaisons de viandes ou de poissons; en seconde ligne vient le sel de Lisbonne : celui de Cadix est côté à la même valeur; au troisième rang se présentent les sels d'Oporto, d'Aneyro et de Figueyras qui alimentent la consommation du Brésil.

Le sel de l'Adriatique est moins pur et moins blanc que celui du Portugal, et que celui du midi de la France; les sels de l'ouest de la France sont inférieurs à ceux du midi.

En Hollande, le sel retiré en saturant de l'eau de mer avec du sel gemme, est très estimé, et on lui attribue la qualité des harengs et du beurre de ce pays.

ANALYSES DE SEL MARIN

	SEL DU PORTUGAL			SEL DE ST-UBES		SALINS d'Espagne		SALINS de l'Étang de Berre			SALINS DE L'OUEST						LYMINGTON	ECOSSE		SAN FELICE	TRANI	SEL DE LA MER D'OCHOTSK par congélation
	1re qualité.	2e qualité.	3e qualité.			CADIX	FIGUERAS	1re qualité consommation	2e qualité, produits chimiques	3e qualité pour pêche	ILE DE RÉ	ILE D'OLÉRON	MARENNES Blanc	MARENNES Jaune	MARENNES Rouge	MARENNES Vert		Ordinaire	Fin			
	BERTHIER			HENRY	KARSTEN	ROUX		NAVILLE			ROUX		BERTHIER				HENRY			SCHROTTER et POHL		MUSPRATT
Chlorure de sodium	93,19	89,19	80,09	96,00	96,50	93,585	96,664	97,100	94,212	91,217	38,831	91,076	97,20	96,70	96,78	96,27	93,70	93,55	97,50	95,91	96,50	77,60
— de potassium.	»	»	»	»	»	»	»	»	traces	0,122	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— de magnésium	»	»	»	0,30	0,32	0,327	0,234	0,100	0,377	1,300	0,498	0,668	0,40	0,25	0,68	0,27	1,10	80	1,15	0,46	0,50	1,66
— de calcium...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,94
Sulfate de magnésie.	1,69	6,20	7,27	0,45	0,25	0,213	0,245	0,221	0,506	0,612	0,153	0,216	0,50	0,66	0,60	0,80	3,50	1,75	0,45	0,40	0,51	»
— de soude....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	13,60
— de chaux...	0,56	0,81	3,57	2,35	0,88	0,630	0,650	1,115	0,621	0,440	1,110	1,140	1,20	1,21	1,09	1,09	1,50	1,50	1,20	0,49	0,45	»
Eau de cristallisation } Eau interposée }	2,45	3,60	8,36			5,180	2,070	1,400	4,201	5,758	9,425	6,632								2,58	2,42	»
Eau de cristallisation				»	1,95								»	»	»	»	»	»	»			
Eau interposée.....				»	»								»	»	»	»	»	»	»			
Résidu insoluble....	0,11	0,20	0,20	0,90	0,10	0,060	0,120	0,050	0,030	0,050	0,914	0,250	0,70	1,20	0,85	1,57	0,40	0,40	0,40	1,16	0,07	6,20
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,995	99,983	99,986	99,947	99,799	99,931	99,982	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Remarque. — Dans les analyses qui n'indiquent pas d'eau, le sel avait été préalablement desséché.

Sel des steppes russes. — Le sel qu'on exploite dans les steppes du Caucase ne se rattache pas comme origine au sel marin; il est probable qu'il provient de gisements du sel gemme. Les lacs salés de cette région ont très probablement cette origine. Le plus important est le lac d'Elton, dont l'exploitation est très développée à cause du voisinage du Volga. Ce lac qui ne reçoit pas d'affluents, mais est alimenté par des sources salées, a un développement d'environ 13 kilomètres. Il occupe le fond d'une dépression de la steppe. L'eau, concentrée par une évaporation considérable, renferme 7,1 pour 100 de chlorure de sodium, mais 16,5 pour 100 de chlorure de magnésium, et 48 de sulfate de magnésie avec quelques autres sels. Pendant la saison sèche, il se forme à la surface des cristaux qui grossissent, se groupent et finissent par tomber au fond; celui-ci se recouvre donc chaque année d'une couche non exploitable immédiatement à cause de la présence d'un excès de sels magnésiens, mais au printemps suivant, pendant la saison des pluies, le chlorure de magnésium se redissout, et il n'en reste plus que 0,13 pour 100 contre 96 à 98 pour 100 de chlorure de sodium. Ce sel s'agglomère de plus en plus, et prend l'aspect de sel gemme : les couches annuelles sont séparées par une zone de boue noire.

SEL GEMME.

Gisements. — Nous avons vu que le sel gemme se rencontre principalement dans le terrain tertiaire. Il n'existe ni dans les roches primitives, ni dans les couches de formation récente (diluvium et alluvium). A Wielicka, on le trouve dans la molasse de l'étage tertiaire supérieur, à Cordona (Espagne) dans les craies, en Algérie, dans le terrain jurassique; il existe surtout dans le trias, principalement dans le keuper et le muschelkalk. C'est dans cet étage que se trouvent la plupart des gisements de l'Europe centrale, principalement ceux d'Autriche et de Hongrie, les gisements du Cheshire, en Angleterre, ceux de Vic et de Dieuze en France. Il en existe aussi dans le terrain carbonifère, et même dans le grauwacke.

Dans certains cas, le sel gemme paraît former une masse uniforme et compacte; le plus souvent il présente une stratification accusée par des changements de teinte; enfin il est assez fréquemment séparé en lits distincts par des couches d'argile.

Le sel gemme affleure très-rarement la surface du sol, comme à Cordona et dans les Carpathes; le plus souvent il se trouve à une certaine profondeur.

Exploitation du sel gemme. — Lorsque le sel gemme n'est pas à une profondeur trop considérable et n'est pas trop impur, on fait l'exploitation par puits et galeries, comme pour les autres minerais. A cause de sa compacité, on l'exploite généralement à la mine, ou en divisant la masse par l'action de jets d'eau projetés sous une grande pression. La cassure du *sel en roche* est cristalline, d'un grain plus ou moins fin, et parfois fibreuse.

Le sel gemme est transparent lorsqu'il est formé de chlorure de sodium presque pur, mais, le plus souvent, il est opaque, gris, vert ou rouge, quelquefois bleu indigo.

Lorsqu'on n'exploite pas le sel par les méthodes ordinaires de l'industrie minière, on recourt à sa dissolution, et ensuite on le purifie par cristallisation.

Constitution du sel gemme. — Outre l'argile qui accompagne toujours le sel gemme, en proportion plus ou moins grande, on trouve toujours, avec le chlorure de sodium, du sulfate de chaux, soit à l'état d'anhydrite, soit à l'état de gypse et des matières bitumeuses. La présence de ces matières est le plus souvent l'origine de la couleur du sel gemme. La proportion du sulfate de chaux s'élève, dans certains sels, jusqu'à 8 pour 100. Aussi les fabricants de produits chimiques les apprécient-ils peu, parce que la présence du sulfate de chaux dans le *sel en roche* rend difficile son attaque par l'acide sulfurique, fait coller le sel sur la paroi des cuvettes de décomposition, et nuit à la qualité du sulfate obtenu.

Le sel gemme renferme souvent dans sa masse des cavités contenant soit de l'eau salée, soit des hydrocarbures volatils ou gazeux qui paraissent emprisonnés sous une grande pression. La présence de ces derniers corps explique la décrépitation qu'on détermine sur certains échantillons en les chauffant dans la main, ou en les dissolvant. Un fragment de un kilogramme de sel gemme de Stassfurt a donné 3,5 centimètres cubes de gaz, ayant la composition suivante :

85	p. 100	de gaz des marais
3	—	acide carbonique
12	—	air.

Le sel marin, se trouve aussi mélangé, mais dans certaines couches seulement, aux différents sels qui l'accompagnent dans l'eau de mer.

Gisements de Cordona. — Nous avons déjà vu qu'en Catalogne, à Cordona, existe un banc de sel gemme, d'une puissance de 130 à 170 mètres qu'on exploite à ciel ouvert; il affleure à la surface du sol et a un périmètre d'un mille environ. Le sel y est stratifié, sa coloration varie du blanc au bleu clair et au rouge.

Gisements de Transylvanie. — En Transylvanie, sur la lisière des Carpathes, existent des gisements de sel fort étendus, à Szovata et Parayd, à la surface du sol; ils ne sont pas encore utilisés. Mais dans le même pays, on exploite sur une grande échelle ceux de Bochnia et de Wielicka, sur le versant N. O. des Carpathes. Ces derniers sont en exploitation depuis l'an 1040. Les galeries y forment un développement de près de 700 kilomètres. Le sel y est tantôt en masses, tantôt en amas enveloppés dans une couche d'argile. On en distingue trois sortes.

Dans les parties supérieures du gisement, on trouve des rognons dont le volume varie depuis un jusqu'à 20 000 mètres cubes, c'est le sel vert ou *grünsalz*, il est entouré d'argile ou de sable. C'est un sel à gros grains, gris verdâtre, intimement mélangé d'argile.

Immédiatement au-dessous, on trouve un sel fortement mélangé d'argile (jusqu'à 15 p. 100), et de débris de plantes. Il renferme un grand nombre de pétrifications. Ce sel, appelé *spizasalz* est à petits grains, d'une couleur gris sombre. Il forme des amas de 2 à 15 mètres d'épaisseur, mais de dimensions horizontales assez faibles.

Enfin, on trouve la troisième couche, fournissant le *szibikersalz*, composée de lits horizontaux de 1 à 8 mètres d'épaisseur, et de 30 à 40 mètres de largeur sur 500 à 800 mètres de longueur. Le sel y est d'un grain assez fin, presque blanc et généralement très pur.

Gisements de la Saxe et du Hanovre. — On a trouvé dans la Saxe prussienne, à Stassfurt, un gisement d'un grand intérêt industriel et scientifique, qui, après avoir été exploré par des sondages, de 1839 à 1845, a été attaqué par un puits d'exploitation, de 1851 à 1856. La masse de sel présente une composition variable à mesure qu'on s'enfonce à une plus grande profondeur. La superposition régulière des diverses couches de ce gisement présente la plus grande analogie avec une masse de sel résultant de l'évaporation complète de l'eau de mer dans les marais salants[1].

Le puits de Stassfurt traverse d'abord une couche de grès bigarré (fig. 179), puis une couche de gypse et d'anhydrite, enfin une couche de marne qui forme l'en-

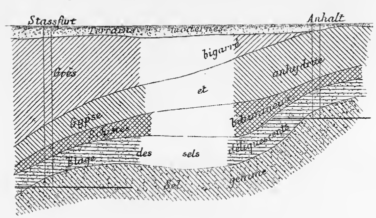


Fig. 178.

veloppe du gisement salin. Il pénètre ensuite dans une série de bancs salins, alternativement jaunâtres, gris et rouges, qu'on a longtemps considérés comme sans valeur, appelés pour cette raison *abraumsalz* (sels de déblais), mais qui présentent à présent une grande importance comme minerais de potasse. Ces dépôts salins n'ont pas la même composition sur toute la profondeur de la couche ; on les distingue en trois régions, qui n'ont pas d'ailleurs une séparation très nette :

1° *Région supérieure, dite de la Carnallite.* Cette région, qui, à Stassfurt, a une puissance de 21 mètres, renferme du chlorure de potassium, du chlorure de magnésium, et des nodules de boracite (chlorure de magnésium hydraté et borate de magnésie) ;

2° *Région moyenne, dite de la Kiésérite*, puissance 28 mètres, les sulfates y dominent ;

3° *Région inférieure, dite de la Polyhalite*, qui contient outre le chlorure de sodium, d'autres sels déliquescents.

Enfin, en dessous de ces couches, le puits pénètre dans le sel gemme proprement dit. La puissance encore inconnue du sel gemme dépasse à coup sûr 100 mètres,

1. Toutefois l'existence d'oxyde de fer anhydre et de lits d'anhydrite en place de dépôts de gypse crée quelques difficultés à cette hypothèse. Aussi certains géologues font-ils jouer un rôle considérable à des émanations souterraines. (Fuchs. Mémoire sur le gisement salin de Stassfurt-Anhalt, 1865.)

ainsi que l'indiquent les sondages. La galerie de fond est à la profondeur de 335 mètres. Le sel gemme forme des lits de 2 à 16 centimètres d'épaisseur, séparés par des couches minces d'anhydrite qu'on a appelées *Jahrringe* (anneaux annuels), en admettant que ces couches englobaient la production saline d'une année.

Les puits percés à Stassfurt et à Anhalt ont donné pour la puissance de ces diverses couches les indications suivantes :

	Puits Manteuffel à Stassfurt. Profondeur.		Puits à Anhalt. Profondeur.	
Alluvium-Diluvium.	9m		7m	
Grès bigarré, représenté par des alternanees de grès rougeâtres, gris et bleuâtres, d'argiles et schistes argileux, de rogenstein et de calcaire compacte gris (hornkalk). L'inclinaison des couches varie de 28 à 42° et est minima dans les bancs calcaires, maxima pour les argiles.	201	192m		0m
Couche irrégulière de schistes argileux rougeâtres avec des filets de gypse fibreux, puis anhydrite et gypse fibreux massif avec de petites veines argileuses à la partie inférieure.	265	64	131	124
Argiles grises bitumineuses imprégnées de chlorure de sodium, de chlorure de potassium et de gypse.	272	7	160	29
Sels de potasse, de soude et de magnésie.	324	52	207	47
Sel gemme (non traversé).	354	30	234	27

Le sel gemme est cristallin, à gros grains, habituellement gris, quelquefois incolore, rarement bleu. Certains morceaux sont décrépitants. Pendant l'exploitation, on s'attache à trier le sel gemme et l'anhydrite, malgré cela le sel en roches de Stassfurt contient généralement 4 pour 100 de sulfate de chaux.

Le gisement de sel de Stassfurt ne constitue pas un amas isolé. Les sondages faits dans les environs concordent au contraire pour lui attribuer un développement considérable. On doit le considérer comme un immense dépôt salin qui s'étend de la province de Hanovre, à travers le Brunswick, jusque dans la Saxe prussienne, suivant une ligne dirigée de Celle à Connern.

La partie N. O. de ce gisement est très large, l'extrémité opposée occupe un bassin beaucoup plus étroit, dont les limites visibles extérieurement doivent être, d'un côté les pentes du Harz, et de l'autre les côteaux voisins de Magdebourg. Dans ce petit bassin, le sel gemme a été recouvert, comme à Stassfurt, des résidus de l'évaporation des eaux mères du sel marin, dont la dessication s'est naturellement avancée du bord vers le milieu. Aussi la puissance des couches potassées est-elle faible vers les bords, mais va-t-elle en croissant assez régulièrement à mesure qu'on approche de la ligne de plus grande profondeur.

Les résultats des sondages et des recherches géologiques conduisent à admettre la délimitation suivante du dépôt potassé :

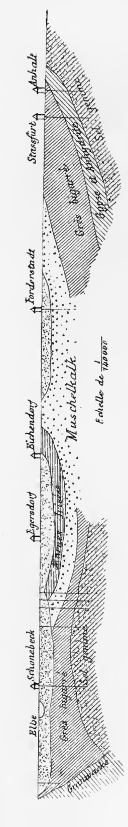


Fig. 179.

Petit côté au N. O, entre Kroppenstedt et Westeregeln : petit côté opposé, demi-circulaire, au S. E., entre Giersleben et Schackenthal : un des grands côtés est formé par une ligne traversant Westeregeln, Tarthun, Aschersleben, Léopoldshall et Osmarsleben ; l'autre grand côté qui lui est sensiblement parallèle va de Gross-Schierstedt sur Aschersleben et Friedrichsaue. Le bassin contenant les sels de potasse est sûrement limité au N. O. par des pentes abruptes, sur les autres côtés au contraire par des versants très réguliers. D'après les relevés faits aux environs de Stassfurt, l'inclinaison des couches de sels de potasse atteint 30° ou un peu plus ; sur le bord S. E. (au N. de Gross-Schierstedt) elle n'est que 15°, d'après deux sondages ; tandis que plus loin dans la direction N. O. (vers Wilsleben-Winningen) elle se réduit à 5,5° : il est donc vraisemblable que la partie S. E. de ce bassin est particulièrement régulière, et se prête à l'exploitation jusqu'au Hakelwald. La puissance du gisement potassique va en croissant constamment à partir des limites du dépôt. Il en est de même des couches récente et secondaire du sel gemme qu'il recouvre. Celles-ci ne paraissent dépasser nulle part les bords du gisement potassé, mais semblent toujours leur être intérieures et présenter un contour parallèle. Leur puissance paraît sensiblement parallèle à celle des couches potassées, et croît avec la profondeur. Par exemple, si l'on considère que les bords du bassin sont définis par une couche exploitable de 2 mètres de sels potassiques, on ne trouve pas encore de sel gemme dans le petit côté S. E. du gisement à 400 mètres de cette limite sous une couche de 17,5 mètres de dépôts potassés, tandis qu'à 1000 mètres et sous une couche de 34 mètres de dépôts potassés, le sel gemme a une puissance de 22 mètres. Au voisinage d'Aschersleben, le sel gemme récent a 12 mètres de puissance à 650 mètres du bord du gisement potassique, et 37 mètres à 1200 mètres du même point. Sa puissance est très grande, mais encore inconnue à 3900 mètres : elle dépasse 124 mètres, y compris une couche de 9 mètres de marne rouge contenant des rognons de gypse. Le sel gemme supérieur est en partie rouge, et traversé de lits d'anhydrite, en partie absolument incolore et pur. A Winningen, ce sel pur a 22 mètres de puissance, à Aschersleben 17 mètres. La coupe ci-contre dirigée de Schönebeck à Stassfurt (fig. 179) donne d'après M. Bischof la section N. S. de ce bassin.

Gisements de la Lorraine. — Le sel gemme ne forme pas toujours, comme dans l'exemple précédent, un banc continu, divisé par des lits minces d'anhydrite. Ainsi à Vic, dans la Meurthe, le sel est divisé en plusieurs couches séparées par des bancs d'argile : à Vic, la coupe est la suivante sur trois points :

	Mètres.		
	I	II	III
Mort terrain	65,1	92,5	50,0
Premier banc de sel.	5,6	1,4	9,1
Argile salifère	1,2	1,8	1,5
Deuxième banc de sel.	5,2	0,6	9,1
Deuxième banc d'argile salifère . . .	1,0	1,0	0,7
Troisième banc de sel.	14,1	5,1	12,0
Troisième banc d'argile salifère . . .	1,6	1,6	1,5
Quatrième banc de sel.	5,0	10,1	2,5
Quatrième banc d'argile salifère. . .	0,7	0,7	10,2
Cinquième banc de sel	2,9	1,9	2,4
Cinquième banc d'argile salifère . . .	0,7	0,7	»
Sixième banc de sel.	2,1	5,7	»

Composition chimique du sel gemme. — D'après ce que nous venons de voir, et ainsi que le montrent les chiffres contenus dans le tableau ci-dessous, la composition du sel gemme est assez variable. Dans certains cas, elle approche de celle du sel pur, mais plusieurs des analyses ont dû être faites sur des morceaux choisis et ne représentant pas une moyenne. Il ressort toutefois de ce tableau que le sel gemme est souvent plus riche que le sel marin. Cependant, pour la plupart des usages, un raffinage préalable est nécessaire, afin d'éliminer les matières terreuses et le sulfate de chaux qui le souillent.

Au reste le sel de roche, même très pur, n'est pas bien propre à la fabrication des produits chimiques ; il est trop cohérent et se laisse difficilement pénétrer par les réactifs à cause du peu d'eau d'interposition qu'il renferme. Enfin il est plus dense que le sel obtenu par cristallisation et tombe facilement au fond des cuvettes de décomposition, colle sur les outils et la fonte des cuvettes qu'il expose à des coups de feu.

EXPLOITATION DU SEL GEMME.

L'exploitation du sel gemme, sous forme solide, ne peut être entreprise que dans les mines ou les gisements présentant des lits assez épais et assez distincts pour qu'on exécute facilement à la main le triage du sel et de la gangue sans trop de frais. Le sel gemme broyé ne convient pas pour la consommation, même quand il est presque pur, à cause de la présence de petites quantités d'anhydrite insoluble qui produisent une sensation désagréable à la langue. On ne peut donc l'employer ainsi que pour l'alimentation du bétail. Il n'entre pas dans le plan de cet ouvrage de décrire les détails de cette exploitation qui relèvent plutôt de l'art de l'ingénieur.

Nous nous bornerons donc à parler ici des méthodes par dissolution appliquées à beaucoup de gisements.

EXPLOITATION DES ARGILES SALIFÈRES.

Ainsi que nous l'avons vu, l'argile est le compagnon constant du sel gemme, et l'enveloppe en tous sens. Au contact de la couche saline, l'argile est imprégnée de chlorure de sodium, comme si elle s'était déposée dans une dissolution de ce sel. Humboldt lui a donné le nom d'*argile salifère*.

Dans un échantillon d'argile salifère provenant du Salzkammergut, Schafhäut a trouvé du silicate d'alumine, constitué par des débris d'infusoires, des carbonates de chaux et de magnésie, du sulfate de chaux, des matières bitumineuses et organiques, des sulfures de fer et de manganèse, et enfin du sel marin, dans la proportion de 1 pour 100. C'est le taux le plus fréquent.

L'argile salifère constitue parfois des formations très importantes et indépendantes, qui n'enveloppent pas des couches définies de sel gemme, mais contiennent du chlorure de sodium intimement mélangé à la masse, ainsi que des rognons disséminés, et des nodules d'une certaine importance. Cette argile est souvent recouverte d'une couche de marne schisteuse et d'argile dépourvue de sel, mais riche en gypse ou en anhydrite.

L'argile salifère (*Haselgebirge*) se rencontre dans des terrains qui présentent la plus grande analogie avec ceux qui, comme à Wieliczka notamment, renferment des gisements de sel gemme. Sa formation doit donc être rapportée à la même origine, bien que jusqu'ici on n'y ait pas rencontré de couches de sel proprement dites.

Elle est exploitée très habilement dans le Tyrol et le Salzkammergut, par voie de dissolution.

Principes de la méthode d'exploitation intermittente. — Il ne pourrait être question ici d'extraire l'argile salifère, pour la lessiver à la surface du sol, et de concentrer les eaux obtenues par la chaleur, pour en retirer le sel marin. L'exploitation serait beaucoup trop coûteuse.

La méthode employée dans le Salzkammergut consiste à diviser par des puits et des galeries se recoupant à angle droit la couche à exploiter, et à introduire dans les vides ainsi ménagés de l'eau douce qui opère sur place le lessivage. Ce sont ces eaux que l'on retire et que l'on concentre.

Les principes de l'exploitation sont les suivants :

N'extraire que des solutions saturées;

Enlever le sel aussi complètement que possible, tout en laissant les matières insolubles ;

Disposer les galeries de façon à opérer la dissolution sur la plus grande hauteur possible, en allant de bas en haut à partir de la base de l'étage salifère.

Lorsque l'eau douce est introduite dans les cavités ainsi ménagées, son action dissolvante s'arrête rapidement sur le fond, parce qu'elle se trouve bientôt remplacée par les solutions saturées plus denses provenant de la dissolution des couches

supérieures. D'ailleurs, le bas de la couche est bientôt recouvert par un lit d'argile désagrégée qui le protège contre l'action de l'eau. Le long du toit, il en est autrement, car la matière saline y est toujours en contact avec la solution la moins dense et la moins saturée; l'argile s'y désagrège et de nouvelles portions sont exposées à l'action dissolvante. Enfin sur les parois, on trouvera tous les degrés intermédiaires entre ces deux cas limités, pour la partie comprise entre le toit et le niveau de la couche saturée, l'attaque et la désagrégation vont donc en décroissant de haut en bas.

Il est donc nécessaire de tenir constamment pleine la chambre de dissolution, afin de toujours attaquer le plafond où la dissolution est la plus rapide. Mais pour cela, il faut constamment introduire une quantité convenable d'eau douce, afin de compenser à la fois les pertes par infiltration et la diminution de volume provenant de la dissolution du sel. En effet 360 kilogrammes de sel solide occupent un volume de 171 litres tandis que ce sel dissous dans 1 mètre cube d'eau donne une dissolution dont le volume est 1, 129 mètres cubes; le fait de la dissolution détermine donc une contraction de $\frac{1,171-1,129}{0,171}=\frac{42}{171}$, soit 25,5 pour 100

Les phénomènes de dissolution étant les plus actifs au toit des galeries on conçoit qu'il y a tout intérêt à donner aux travaux la plus grande surface possible. On n'est limité dans l'extension à leur donner que par la résistance du terrain. Dans les marnes salifères (Haselgebirge), cette résistance est suffisante pour qu'on fasse des excavations de 30 mètres sur 90 ou 100.

La figure 180 montre la disposition d'une de ces chambres de dissolution. On commence par établir à la base du banc à exploiter une série de galeries étroites NN. *nn*. MM. *mm*. se recoupant à angle droit, ayant une hauteur de $1^m,80$ à 2 mètres. Ces galeries isolent des piliers de $1^m,5$ à 2 mètres de côté. Ces piliers disparaîtront par le fait même de la dissolution.

La hauteur de la couche que l'on peut exploiter par une seule opération dépend de l'étendue de la chambre et de la nature du terrain.

A la partie supérieure du banc, une galerie AB qui peut desservir plusieurs chambres, sert comme passage général, c'est par elle aussi qu'on amène l'eau douce qui est conduite à chaque chambre par un branchement GH et une galerie HI inclinée à 45° environ. Le branchement EF mène à un puits servant à surveiller le niveau de l'eau et à laisser évacuer l'air pendant le remplissage.

Une galerie inférieure CD est utilisée dès le début pour l'établissement des galeries préparatoires, et sert ensuite à l'écoulement des eaux salées (soolen). Pour cela, elle est mise en communication avec chaque chambre de dissolution par un branchement Kz, relié à la chambre par un canal OR rendu étanche par deux boisages entre lesquels on tasse de l'argile. En O est un batardeau muni de vannes servant à régler le niveau de l'eau salée.

Quand une chambre est prête, on n'y introduit d'abord qu'une hauteur faible d'eau, de façon à ne baigner que le bas des piliers, ceux-ci se trouvent donc peu à peu minés par la base, et finalement restent suspendus au plafond : à mesure qu'ils se dissolvent, on élève le plan d'eau de façon à baigner toujours la surface inférieure des piliers qui finissent par disparaître. Dès lors l'eau touche le plafond et les galeries se trouvent remplacées par une excavation unique, que l'on traite

d'après les principes énoncés ci-dessus. Il faut avoir soin d'amener constamment la quantité d'eau nécessaire pour que le toit soit toujours mouillé, mais il faut éviter que le niveau de l'eau s'élève trop au-dessus. Si cela se présentait, le toit

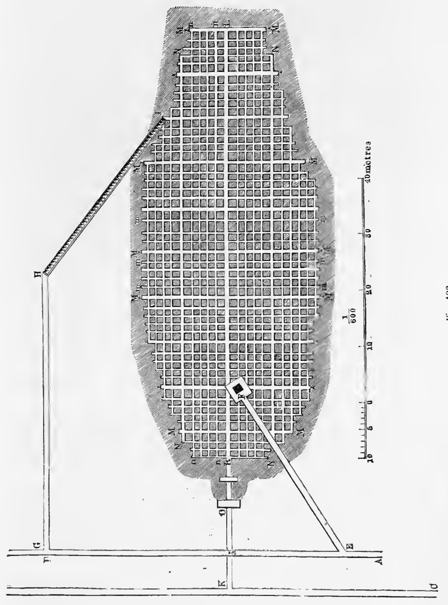


Fig. 180.

se dégraderait, il s'en détacherait des blocs qui, tombant dans la couche saturée, se trouveraient perdus.

A mesure que la dissolution avance le plafond de la chambre s'élève et par suite il faut élever la digue O qui doit toujours dépasser le niveau de l'eau.

On compte sur une durée de quelques semaines à deux ou trois mois pour le remplissage des chambres suivant leur étendue; la saturation de la dissolution exige jusqu'à sept à huit mois. On prolonge l'arrivée de l'eau douce, tant que le plafond n'a pas atteint une étendue telle qu'elle fasse craindre des éboulements.

L'excavation va en effet en s'évasant sans cesse à mesure que sa hauteur augmente, par suite de la dissolution des parois, et prend un profil très incliné; par suite il arrive un moment où le toit atteint un développement compromettant. Aussi est-on amené à créer dans la hauteur de la couche plusieurs chambres de dissolution, ce qui augmente beaucoup les frais d'exploitation.

Lorsque l'on cesse de faire croitre la chambre et que l'eau est arrivée à l'état de saturation, on la laisse s'écouler à travers les planches presque jointives d'une caisse filtrante qui arrête l'argile, et on la conduit aux réservoirs de clarification, où elle est prise pour être concentrée. On nettoie ensuite la chambre et on la remplit de nouveau d'eau douce s'il y a lieu.

Méthode par dissolution continue. D'après ce qui vient d'être dit, l'élargissement des excavations à la partie supérieure limite la hauteur que peut atteindre une chambre de dissolution, et oblige à refaire de nouvelles galeries en dessus pour continuer l'exploitation à un autre niveau. Cela entraîne des frais considérables, et oblige d'ailleurs à donner peu de superficie à la chambre la plus basse.

Si l'excavation au lieu d'être sensiblement conique était cylindrique, il est clair que la hauteur d'un étage pourrait être presque illimitée. Cette considération a conduit à substituer à la méthode discontinue la méthode continue. On introduit constamment de l'eau douce dans la chambre, en petite quantité à la fois, tandis qu'on soutire d'une façon continue l'eau salée saturée, en réglant l'écoulement de celle-ci de façon que la chambre soit toujours pleine d'une solution à peu près saturée sur laquelle surnage l'eau douce en contact avec le plafond seul : dans ces conditions la corrosion des parois est presque nulle, puisqu'elles ne sont jamais en contact qu'avec de l'eau déjà chargée de sel, et l'évasement de la chambre se produit d'une façon beaucoup moins rapide.

A mesure que le plafond s'élève le fond s'élève aussi ; dans les gisements riches, la hauteur de l'excavation va en croissant, parce que les dépôts formés sur le fond ne compensent pas le volume du sel dissous, mais dans les gisements pauvres, le foisonnement de l'argile peut diminuer la hauteur libre. On peut donc être obligé de vider la chambre pour la nettoyer : mais, après curage on la remplit d'eau saturée s'il est possible.

La méthode discontinue, quels que soient les soins apportés à sa direction, ne permettait pas de dépasser à chaque étage 30 à 40 mètres, exceptionnellement 60 mètres; la méthode continue laissera probablement une beaucoup plus grande marge. La durée des chambres n'est cependant pas illimitée, ainsi que l'ont montré les éboulements produits dans certaines salines de l'Est.

EXPLOITATION DES SOURCES SALÉES.

Origine et composition des sources salées. — Lorsqu'il existe dans les profondeurs du sol des gisements de sel gemme ou des terrains salifères, on rencontre

souvent à la surface des sources salées, provenant évidemment du passage d'eaux souterraines à travers la formation saline.

La composition, la température, la richesse en gaz de ces eaux salines varient beaucoup d'une source à une autre, mais présentent généralement une grande constance pour la même source.

La proportion de chlorure de sodium dans les sources salées dépend de la richesse du banc qu'elles ont traversé, et du temps plus ou moins long pendant lequel l'eau a été en contact avec lui. Il peut aussi arriver que des eaux sortant saturées du terrain salifère soient étendues par le mélange d'eaux douces pendant leur passage à travers des terrains perméables. La composition de l'eau peut aussi être altérée par la dissolution d'éléments étrangers, ou par de doubles décompositions produites au contact des terrains qu'elles rencontrent. Aussi peut-on admettre, d'une façon générale, que l'eau d'une source salée sera d'autant plus pauvre et impure que son point d'émergence sera plus éloigné du gisement salin.

Il est donc très important de chercher à capter les sources salées, afin d'éviter au moins leur mélange avec des eaux douces.

Pour cela on fore des puits tubés que l'on pousse à une profondeur variable avec la nature de la source et du terrain. On évite ainsi à la fois l'invasion des eaux douces et la perte de la source par infiltrations à travers un terrain perméable; on peut même, en abaissant, par un jeu actif des pompes, le niveau de l'eau dans le puits, augmenter le débit de la source. On conduit les eaux du puits aux usines par des tuyaux en bois ou en fonte, qui atteignent parfois plusieurs lieues de développement. On cite à cet égard la conduite établie en 1817, de Berchtesgaden à Rosenheim, qui a vingt-quatre kilomètres de longueur, avec une différence de niveau de 473 mètres entre les deux extrémités. On doit prendre les précautions usitées dans l'installation des conduites d'eau pour éviter les coups de bélier et les engorgements par l'air emprisonné. Les conduites en fonte résistent à l'action de l'eau salée, quand il n'y a pas le contact de l'air.

La composition qualitative des eaux des sources salées ne diffère naturellement guère de celle du sel gemme. A côté du chlorure de sodium, on y trouve les sulfates de chaux, de magnésie et de soude, rarement celui de potasse, et les chlorures de potassium, de calcium et de magnésium. Il est à peine utile de dire que certains de ces corps s'excluent réciproquement. Les eaux chargées de chlorure de calcium ne peuvent naturellement contenir du sulfate de magnésie ou de potasse.

Les eaux des sources salées sont presque toujours saturées de sulfate de chaux; en tout cas, elles en contiennent toujours une forte proportion. Généralement elles arrivent au jour chargées d'une certaine quantité d'oxyde de fer, de carbonates de chaux et de magnésie, et d'une matière organique, dont l'odeur rappelle celle du sel gemme en dissolution, et qui à l'ébullition donne une forte écume. Enfin elle renferme, souvent en quantité notable, une matière encore mal définie, qui n'est pas de l'argile, puisqu'elle reste en suspension en présence des sels de l'eau salée, à laquelle on donne les noms de matière extractive, résine de terre, etc., et qui communique une couleur brunâtre aux eaux concentrées, et au sel qui se dépose.

La proportion des matières étrangères est d'autant plus grande que l'eau est moins concentrée, ce qui constitue une difficulté de plus dans le traitement. Le tableau ci-dessous fait connaître la composition de l'eau de quelques sources salées.

	Hinuber.	Heine.						Zwinger.	Heine.	Liebig.			Pfannkuch.
						Kösen Puits.							
	Lünebourg.	Hall Gutjahr-brunnen.	Schö-nebeck.	Dürenberg.	Hall Hacke-brunnen.	supérieur	inférieur	Nauheim.	Artern.	Soden.	Kreuznach.	Salzhausen.	Rodenberg Puits.
Chlorure de sodium	24,665		10,404	7,539	7,356	4,343	2,741	2,506	2,449	1,475	1,415	0,943	0,633
— de potassium	»	0,166	»	»	0,162	»	»	Traces.	»	0,037	0,006	0,009	»
— de calcium	»	0,134	»	»	0,172	»	»	0,203	»	»	0,261	»	»
— de magnésium	0.127	0,406	0,073	0,125	0,467	»	»	0,085	0,061	»	0,023	0,080	»
Sulfate de potasse	0,038	»	0,148	0,083	»	0,031	0,030	»	0,053	»	»	»	»
— de soude	»	»	»	»	»	0,028	0,141	»	»	»	»	»	0,036
— de chaux	0,341	0,466	0,284	0,568	0,266	0,438	0,334	0,005	0,429	0,011	»	0,080	0,222
— de magnésie	0,245	»	0,130	0,054	»	0,103	0,076	»	0,009	»	»	»	»
Carbonate de chaux	0,007	»	0,049	0,013	»	0,014	0,021	0,150	0,005	0,126	0,003	0 057	0,018
— de magnésie	»	»	0,006	0,002	»	»	»	0,048	»	0,024	0,001	»	»
— de protoxyde de fer	0,004	»	0,003	»	»	»	»	0,004	»	0,004	0,005	0,001	»
Alumine	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Traces.	0,001	»	»
Oxyde de fer	»	»	»	0,001	»	0,001	0,001	»	»	»	»	»	»
Silice	0,003	»	0,002	0,002	»	»	»	0,007	»	0,004	0,013	0,001	»
Matières organiques	»	»	0,001	»	»	»	»	»	»	Traces.	Traces.	Traces.	Traces.
Matières solides	25,427	18,890	11,100	8,387	8,423	4,958	3,344	3,008	3,006	1,681	1,728	1,171	0,909
Acide carbonique	»	»	»	»	»	»	»	0,162	»	0,211	»	0,027	»
Eau	74,573	81,110	88,900	91,613	91,577	95,042	96,656	96,830	96,994	98,108	92,272	98,802	99,091

Enrichissement des eaux salées. — Graduation. — D'après le tableau ci-joint, on voit que la richesse des eaux salées en chlorure de sodium est beaucoup trop faible pour que l'on puisse songer à les concentrer immédiatement par la chaleur.

Lorsqu'on peut se procurer à bon compte du sel gemme, et l'on prend pour cela du sel gemme impur, on concentre les eaux en l'y dissolvant. On place les blocs à attaquer sur des grilles à claire-voie à la surface de l'eau salée, de façon à obtenir une concentration méthodique.

Sur d'autres points on continue à employer un traitement fondé sur la concentration spontanée à l'air, connu sous le nom de *graduation*.

Au lieu d'exposer, comme sur le littoral, l'eau salée en couches horizontales minces, mais très étendues à l'action de la chaleur, aidée par le vent, on adopte, au voisinage des salines, où le terrain est plus cher et le vent moins énergique, une disposition plus compliquée; elle consiste à laisser tomber l'eau sous forme de pluie dans un plan exposé perpendiculairement à la direction des vents dominants : mais, si l'eau tombait en chute libre, son contact avec l'air serait beaucoup trop court pour qu'il se produisît une évaporation sensible, et, comme chaque chute suppose une élévation préalable, c'est-à-dire une certaine dépense de force motrice, on a été amené à prendre des dispositions spéciales, de façon à ralentir la vitesse de chute.

On appelle *bâtiment de graduation* l'ensemble d'un réservoir supérieur, qui laisse échapper en gouttes l'eau salée à concentrer, d'un réservoir inférieur où ces gouttes sont recueillies, et d'un mur formé de fascines superposées, destinées à ralentir la chute de l'eau qu'elles reçoivent du réservoir supérieur. On choisit de préférence pour former ces fascines des branchages très irréguliers, afin d'empêcher les gouttes de se réunir en nappes. Le prunier sauvage (Prunus spinosa) convient parfaitement à cet usage. Les gouttes d'eau tombant ainsi de branche en branche restent assez longtemps suspendues au contact de l'air pour que l'enrichissement de l'eau salée soit généralementconsidéré comme suffisant au bout de trois ou quatre chutes.

Les bâtiments de graduation sont naturellement munis d'appareils pour élever l'eau. Le réservoir supérieur, qui fait simplement fonction de rigole de distribution est étroit et peu profond. Le réservoir inférieur, au contraire, est très large pour pouvoir recueillir les gouttelettes entraînées par le vent.

Les fagots sont supportés par une charpente sur laquelle court le réservoir supérieur, et qui doit être soigneusement contrebutée afin de pouvoir résister à l'énorme pression qu'un vent violent exerce sur cette grande surface.

La figure 181 représente la disposition d'un bâtiment de graduation. On voit que les fagots sont maintenus perpendiculairement aux parois par des poteaux verticaux et sont supportés par des treillages en bois assez résistants, fixés de distance en distance. Ces treillages s'opposent à l'écrasement des couches inférieures, qui sans cela ne présenteraient plus une perméabilité suffisante. Ces treillages sont disposés de façon à pouvoir être enlevés facilement, quand les fagots sont trop incrustés pour servir plus longtemps. L'épaisseur de la paroi ainsi obtenue est double de la longueur des fagots dans les bâtiments simples, quadruple dans les bâtiments doubles.

Une fois les fagots en place, on en recoupe les extrémités extérieures, de façon

qu'elles se trouvent toutes dans un même plan présentant un fruit de 1/12 à 1/8, ce qui empêche les gouttelettes d'être aussi facilement projetées hors du bassin inférieur : enfin on incline les fagots de 1/6 vers l'extrémité, pour ramener l'eau sur les parois extérieures.

La hauteur des bâtiments de graduation dépasse rarement 16 mètres, par suite des exigences de la construction et du service. Leur épaisseur, quand ils sont simples, est de 5 à 7 mètres en bas, et de 3 à 5 en haut. Leur longueur est toujours très considérable. A Schonebeck elle atteint 838 mètres.

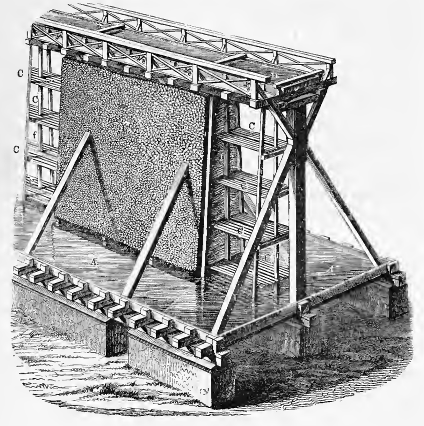


Fig. 181.

L'eau n'est déversée que sur la face exposée au vent, le reste de la paroi ne sert qu'à retenir les gouttelettes entraînées. Il est bien évident que lorsque le vent vient à changer, il faut reporter l'écoulement sur la face opposée. On y arrive facilement au moyen de deux rigoles accessoires qui courent à l'aplomb de chaque face, et qui reçoivent l'eau du réservoir supérieur par deux tubulures, munies de bondes : on n'ouvre que la bonde alimentant la rigole exposée au vent. Ces rigoles déversent, par des robinets en bois, l'eau salée qu'elles reçoivent dans des auges étroites, de 1 mètre environ de longueur, alignées sur les deux côtés, bien hori-

zontales, et dont les bords sont munis d'entailles de façon que l'eau s'écoule en minces filets qui se subdivisent en gouttes en tombant sur les fascines (fig. 182).



Fig. 182.

On doit régler l'écoulement de l'eau d'après l'évaporation même, sur laquelle influent non seulement la direction et l'intensité du vent, mais aussi l'état hygrométrique de l'air.

Résultats de la graduation. — Outre l'enrichissement de l'eau salée par évaporation il se produit naturellement, pendant la chute de l'eau sur les fascines, des phénomènes d'épuration analogues à ceux que présente l'eau de mer dans les partènements inférieurs des marais salants; l'oxyde de fer, les carbonates de chaux et de magnésie, le sulfate de chaux se précipitent successivement. Il en résulte la formation de dépôts boueux dans les réservoirs, mais la plus grande partie de ces sels restent à l'état d'incrustation sur les fascines, dont les vides sont obstrués peu à peu. Cette circonstance oblige à changer les fascines au bout de quelques années. La composition chimique de ces incrustations, donnée dans le tableau ci-dessous, indique les modifications que détermine la graduation.

COMPOSITION des INCRUSTATIONS.	SCHÖNEBECK.			DURRENBERG.			KÖSEN.				SULZ (MECKLEMBOURG).				NAUHEIM	WERL
	1re chute.	2e chute.	3e chute.	1re chute.	2e chute.	3e chute.	1re chute.	2e chute.	3e chute.	4e chute.	4e chute.	5e chute.	6e chute.	7e chute.		
Carbonate de chaux	80,07	0,02	0,43	0,48	0,26	0,09	3,41	0,60	0,54	0,47	»	»	»	»	98,82	94,31
— de magnésie	1,98	0,29	0,26	0,10	0,05	0,06	»	»	»	»	»	»	»	»	0,92	1,35
Fer et alumine	1,51	0,19	0.04	0,11	0,07	Traces.	0,15	0,11	0,07	0,06	»	»	»	»	0,12	2,43
Sulfate de chaux	3,87	75,91	76,31	76,85	77,26	77,86	75,03	77,57	76,72	75,32	69,98	66,76	67,02	66,11	»	»
— de magnésie	»	»	»	»	»	»	»	Traces.	»	»	»	»	»	»	»	»
— de potasse	0,87	0,53	0,49	0,46	0,54	0,31	0,07	0,12	0,24	0,16	0,30	0,30	0,27	0,32	»	»
— de soude	1,70	0,15	0,16	0,15	0,12	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Eau combinée	4,68	20,38	21,12	21,15	21,14	21,14	20,39	20,92	20,91	20,67	26,92	31,38	29,65	31,09	»	»
Chlorure de sodium	1,96	1,39	0,86	0,12	0,17	0,34	0,20	0,24	0,83	2,11	2,80	1,56	3,05	2,47	»	»
— de potassium	»	»	»	»	»	»	0,48	0,22	0,43	0,85					»	»
— de magnésium	»	»	»	»	»	»	»	»	0,10	0,12	»	»	»	»	»	»
Silice	1,62	0,84	0,25	0,15	0,16	0,17	0,27	0,23	0,15	0,25	»	»	»	»	0,14	1,91
Matières organiques	1,74	0,31	0,06	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
TOTAL	100,00	100,01	99,98	99,55	99,77	99,99	100,00	100,01	99,99	99,99	100.00	100,00	99,99	99,99	100,00	100,00

Quant aux changements de composition de l'eau salée, le tableau suivant nous montre la marche de la concentration.

	Schönebeck.					Durremberg.				Kösen.					Sulz (Mecklembourg).						
	Avant.	1re chute	2e chute	3e chute	4e chute	Avant.	1re chute	2e chute	3e chute	Avant.	1re chute	2e chute	3e chute	4e chute	Avant	1re chute	2e chute	3e chute	4e chute	5e chute	6e chute
Chlorure de sodium...	10,404	15,48	19,09	23,54	25,16	7,539	10,57	15,74	21,98	4,343	8,52	13,17	19,89	25,81	4,24	5,45	8,48	9,51	12,44	15,44	19,24
— de potassium...	»	»	»	»	»	»	»	«	»	»	»	»	»	»	0,07	0,09	0,15	0,18	0,22	0,22	0,23
— de magnésium.	0,073	0,14	0,15	0,19	0,63	0,125	»	»	»	»	»	»	»	»	0,39	0,45	0,55	0,80	0,91	1,21	1,32
— de calcium...	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,61	0,56	0,61	1,05	1,53	1,67	2,02
Sulfate de potasse......	0,148	0,23	0,28	0,36	0,55	0,083	0,08	0,14	0,16	0,031	0,06	0,07	0,10	0,16	»	»	»	»	»	»	»
— de soude.......	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,028	0,05	0,07	0,15	0,14	»	»	»	»	»	»	»
— de chaux........	0,284	0,49	0,46	0,38	0,47	0,568	0,61	0,58	0,47	0,438	0,54	0,55	0,38	0,24	0,10	0,15	0.19	0,27	0,28	0,35	0,25
— de magnésie.....	0,150	0,11	0,23	0,25	0,61	0,054	0,06	0,08	0,16	0,103	0,22	0,32	0,46	0,63	»	»	»	»	»	»	»
Carbonate de chaux....	0,049	»	»	»	»	0,015	0,01	Traces	Traces	0,014	0,01	Traces	Traces	»	»	»	»	»	»	»	»
— de magnésie..	0,006	»	»	»	»	0,002				»				»	»	»	»	»	»	»	»
— de protoxide de fer.	0,003	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxyde de fer..........	»	»	»	»	»	0,001	»	»	»	0,001	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Silice............. ...	0,002	»	»	»	»	0,002	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Matières organiques ...	0,001	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Matières solides	11,100	16,45	20,21	24,70	27,12	8 387	11,33	16,54	22,77	4,958	9,40	14,18	20,98	26,98	5,41	6,70	9,98	11,81	15,38	18,87	23,06
Eau..............	88,900	83,55	79,79	75,30	72,88	91,613	88,67	83,46	77,23	95,042	90,60	85,82	79,02	73,02	94,59	93,30	90,02	88,19	84,62	81,13	76,94
Eau évaporée pour 100 k. Nac Cl et pertes...		293	114	89	36		324	273	158		976	395	228	106		354	491	156	196	121	96
Total de l'eau évaporée par 100 k. NaCl....	532					754				1705					1060						

Tandis que la proportion de sulfate de chaux diminue, dès que l'eau a aqcuis un certain degré de concentration, celle des autres sels va en augmentant. Les deux dernières lignes du tableau montrent à quelle évaporation considérable correspond l'enrichissement de la liqueur. Il est vrai que, dans le tableau précédent, le calcul de l'évaporation est purement théorique, et suppose qu'il n'y a pas eu de pertes de sel par entraînement. Si ce raisonnement était juste, on pourrait admettre que le nombre des chutes auxquelles on soumet l'eau salée serait limité par la condition que l'évaporation par graduation, qui devient de plus en plus faible à mesure que la concentration augmente, n'entraîne pas une dépense en force motrice pour l'élévation des liqueurs plus considérable que le prix de l'évaporation par la chaleur. Mais, dans la pratique, on doit s'arrêter avant d'avoir atteint cette limite, en raison des pertes considérables de sel que détermine l'entraînement par le vent. Les gouttelettes très fines, qui tombent de branche en branche, se résolvent en effet en particules salines qui sont projetées en dehors du bassin inférieur, soit par l'effet même de la chute, soit par l'action du vent. Les pertes sont naturellement d'autant plus considérables que la concentration est plus forte, la chute plus grande, le vent plus violent, et que le courant d'air frappe plus directement la face du bâtiment. On se rendra compte par les chiffres du tableau suivant de l'importance des pertes subies ainsi :

SALINES DE	PERTES DE SEL EN CENTIÈMES rapportées à la quantité de sel contenue dans la dissolution primitive.
Schönebeck	19,81
Dürrenberg	24,81
Kölberg	18,52
Kösen	28,99
Neusalzverk	33,45
Königsbern	24,36

Aussi arrête-t-on d'habitude la concentration par graduation lorsque les eaux contiennent de 15 à 25 pour 100 de sel. On trouve plus économique d'achever l'évaporation par la chaleur.

Enfin la production d'une surface donnée de bâtiments de graduation est très variable d'une année à l'autre suivant les circonstances météorologiques, et suivant les localités, ainsi que le montre le tableau ci-dessous qui, basé sur une moyenne d'observations de quinze années, indique l'enrichissement moyen des liqueurs envoyées aux chaudières, et le nombre de mètres cubes d'eau évaporés par mètre carré de surface des bâtiments de graduation; on trouvera en regard dans la dernière colonne l'évaporation des plus mauvaises années comparé à celles des plus favorables.

	TENEUR EN SEL de la DISSOLUTION.		1 mètre carré de surface de fascines évapore en mètres cubes	Evaporation des années les plus défavorables comparée aux plus favorables (prises comme unité).
	Avant la graduation.	Après la graduation.		
Schönebeck........	12,06	25,00	7,23	0,652
Dürremberg....	8,39	25,00	8,83	0,579
Kolberg.........	5,33	15,52	5,88	0,502
Kösen...........	5,05	25,40	11,40	0,628
Neusalzwerk............	10,12	20,96	5,55	0,841
Königsborn	4,47	16,21	8.42	0,751

La lenteur de la graduation, les frais considérables de construction, d'entretien et de travail qu'elle entraîne, l'incertitude de son rendement, et les pertes importantes de sel qu'elle détermine sont des inconvénients inséparables du procédé de concentration que nous venons d'étudier. Aussi le procédé de la graduation n'a-t-il guère plus qu'un intérêt historique, et est-il remplacé presque partout par celui que nous allons décrire maintenant.

Exploitation des sources salées et des terrains salifères au moyen de forages. — L'expérience a démontré que les eaux salées sont toujours plus riches et plus pures dans le voisinage des gisements salins et à une certaine profondeur qu'au niveau du sol. Elles sont en effet, sur leur trajet jusqu'au jour, étendues par la rencontre d'eaux douces, et souillées par la dissolution des sels terreux empruntés aux terrains modernes qu'elles traversent.

L'observation de ce fait a conduit à une modification essentielle du mode d'exploitation des sources salées et des terrains salifères, modification basée sur l'extension des connaissances géologiques et sur les perfectionnements récents de l'art du sondeur.

Les forages ont l'avantage de fournir des liquides assez concentrés pour qu'on puisse les envoyer aux chaudières.

La richesse de l'eau salée va généralement en croissant avec la profondeur du sondage. Toutefois il peut arriver que, dans une couche, cette richesse soit plus faible qu'à un niveau plus élevé, et ce phénomène peut se présenter plusieurs fois de suite pour le même puits : c'est ainsi qu'à Dürremberg on a observé les variations suivantes :

Profondeur en mètres.	12m	25m	96m	145m	310m	322m	334m
Teneur en sel.	4,4	2,9	4,9	2,5	9,3	19,2	16,6.

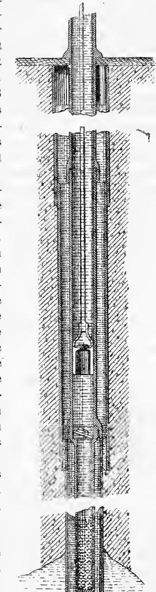
On arrête le sondage lorsqu'on trouve un liquide susceptible d'être envoyé aux chaudières.

S'il est possible, on pousse le sondage de façon à pénétrer de quelques mètres dans le gîte salin, de façon à obtenir à coup sûr une dissolution saturée : mais cela

entraînerait parfois des dépenses trop considérables; c'est ainsi qu'à Dürremberg on a en vain poussé le forage jusqu'à 400 mètres et à Neusalzwerk jusqu'à 700.

Il faut généralement descendre jusqu'à 150 et 500 mètres. Le trou de sonde a 10 à 15 centimètres de diamètre à son extrémité inférieure. Pour le maintenir en bon état, empêcher l'éboulement des terres, l'invasion des eaux douces etc., il est presque toujours nécessaire de procéder à un tubage. On emploie de préférence des tubes en cuivre de 8 à 10 millimètres d'épaisseur, ces tubes sont les plus durables. Ceux en tôle de fer, qui sont moins coûteux, ont l'inconvénient d'être facilement attaqués et demandent alors un changement très pénible et très onéreux.

Le plus souvent l'eau salée ne remonte pas au niveau du sel, l'exploitation serait donc très coûteuse si l'on ne faisait remonter la saumure par la pression de l'eau douce introduite dans le trou de sonde. Cette eau creuse dans le gîte salin une excavation où se rassemble l'eau saturée. Si donc le puits et la couche salifère sont étanches, et si l'on fait descendre dans la couche saturée un tube, celui-ci se remplira d'eau salée jusqu'à une hauteur telle que la pression de cette eau sur le bas du tube fasse équilibre à celle de l'eau douce contenue entre le tube et la paroi du puits. En raison de la plus grande densité de l'eau salée, le niveau ne sera pas le même en dedans et en dehors : si, par exemple, la saumure a pour densité 1,18 et si la colonne d'eau douce à 300 mètres de hauteur, la colonne d'eau salée aura pour hauteur 300 : 1,18=254 mètres seulement, l'eau restera donc à 46 mètres du sol. Dans quelques cas, on peut amener l'eau douce sous pression de façon à obtenir une source jaillissante; mais, le plus souvent, il faut recourir à un travail mécanique.


Fig. 318.

On adopte alors la disposition suivante (fig. 183): On descend dans le forage une colonne en cuivre formée d'un nombre suffisant de tronçons réunis par des pas de vis. Cette colonne est suspendue à une grosse poutre AB; d'autre part elle s'appuie à une petite distance du fond, par un fort collet, sur une roche résistante. En dessous, la colonne se prolonge par un tube *a b* fermé à son extrémité inférieure, mais percé d'un grand nombre de petits trous sur une hauteur de 3 mètres environ, de façon à former crépine. Au niveau du collet se trouve un clapet dor-

mant *c* : au-dessus, le tube forme corps de pompe, et l'eau salée est soulevée par le piston *d* suspendu à une tige de longueur convenable.

L'eau douce arrive soit par l'intervalle entre la paroi et le corps de pompe, soit par un forage spécial.

A côté des grands avantages de cette méthode, il faut citer quelques inconvénients. On ne peut modérer l'action dissolvante de l'eau douce, de sorte qu'elle peut arriver à mettre l'excavation en communication avec une couche perméable qui donne issue à l'eau salée : l'eau douce, en augmentant les dimensions de l'excavation, peut déterminer des éboulements qui soit empêchent l'accès de l'eau douce, soit mettent les pompes hors de service, ce qui force à abandonner le sondage. Enfin les trous de sonde rendent très difficile une exploitation ultérieure par travaux souterrains.

Réservoirs d'eau salée. — L'eau salée, au sortir du trou de sonde, est trouble et ne dépose que très lentement les particules qu'elle tient en suspension. On est donc obligé de la faire reposer dans de vastes bassins avant de l'envoyer aux chaudières. Ces bassins servent aussi à maintenir l'équilibre entre les diverses parties de la fabrication, et à fournir aux besoins de l'usine dans le cas où les pompes seraient arrêtées pour quelque cause.

Ces réservoirs sont généralement formés par des madriers jointifs en sapin, consolidés par des cadres, les joints sont garnis de chanvre et protégés par des couvre-joints. Lorsqu'ils ne sont pas enterrés, on les garnit d'une enveloppe de terre glaise sur toute leur hauteur. Ils doivent être protégés par des toits contre la pluie. Lorsque la nature du sol le permet, on se contente de creuser dans le sol des excavations que l'on garnit d'une couche d'argile consolidée par des madriers ou des pierres sèches.

Traitement de l'eau salée par la chaux. — On purifie souvent la saumure par l'addition d'une quantité convenable de lait de chaux qui décompose les sels de magnésie, en donnant un précipité de sulfate de chaux et de magnésie hydratée. Ce précipité entraîne avec lui le fer et l'alumine ainsi que des matières organiques qui colorent la saumure concentrée et le sel. Il faut avoir grand soin de ne pas ajouter un excès de chaux qui déterminerait de grands désagréments dans la concentration : si cet accident est arrivé, il faut introduire dans le bassin une nouvelle quantité d'eau salée qui utilise l'excès de chaux, ou laisser celle-ci se carbonater à l'air.

On arrive parfois à déterminer une purification partielle en mélangeant des eaux de sources différentes contenant les unes du chlorure de calcium, les autres du sulfate de soude ou de magnésie. Enfin, si l'on a des sources contenant, les unes du sulfate de soude et pas de chlorure de magnésium, les autres du chlorure de magnésium et pas de sulfate de soude, on aura intérêt à les mélanger pour les traiter ensuite par la chaux : on précipitera ainsi du sulfate de chaux et de la magnésie.

La saumure ainsi purifiée partiellement et clarifiée est décantée pour être envoyée aux chaudières de concentration.

CONCENTRATION FINALE DES DISSOLUTIONS SALINES ET EXTRACTION DU SEL

La dissolution plus ou moins concentrée qu'on obtient par l'un quelconque des procédés décrits ci-dessus, renferme encore une grande quantité d'eau (environ les trois quarts du poids total) et des sels étrangers.

On arrive à enlever l'eau et la majeure partie des matières étrangères par l'action de la chaleur.

On sait que la solubilité du chlorure de sodium varie peu avec la température ; on ne peut donc extraire ce sel par refroidissement des dissolutions saturées à chaud : on n'y arrive qu'en soumettant les liqueurs concentrées à une évaporation prolongée. On fait varier la grosseur et la forme des cristaux, ce qu'on appelle leur grain, suivant la façon dont on dirige l'évaporation. Les cristaux ne se forment qu'aux points où l'évaporation est la plus forte et la température la plus basse, c'est-à-dire à la surface. Si l'on pousse l'évaporation lentement, les petits cubes qui se forment à la surface grossissent, puis de nouveaux viennent s'accoler sur leurs

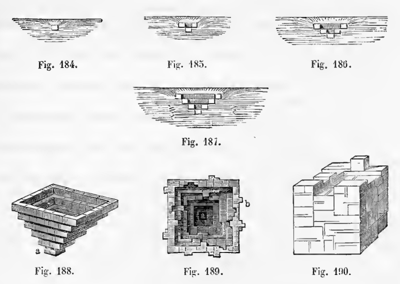


Fig. 184. Fig. 185. Fig. 186.

Fig. 187.

Fig. 188. Fig. 189. Fig. 190.

angles. Ce mode de groupement représenté par les figures 184 à 190, constitue ce qu'on appelle des trémies. On obtient ainsi le sel gros destiné à l'agriculture et aux produits chimiques.

Si au contraire on pousse l'ébullition, les petits cubes n'ont pas le temps de se souder, et sont entraînés au fond par les courants liquides. Plus la température de la liqueur est élevée, et plus le sel est fin. Le sel *fin-fin* ou *sel à la minute* est obtenu à l'ébullition. Plus le sel est fin, plus sa densité est grande : voici la densité des différentes variétés de sel d'après l'enquête sur les sels (1866) :

Sel gros	72 kilogr. à l'hectolitre.	Sel fin	84 kilogr. à l'hectolitre.
— moyen	76 — —	— fin-fin	96 — —

Le salinage s'opère donc par deux procédés différents : l'évaporation et l'ébullition. A ces deux méthodes, correspondent des productions de sel et des consommations de combustibles essentiellement différentes.

Quand on évapore un liquide en dessous de la température de l'ébullition, la tension de la vapeur qu'il dégage est inférieure à la pression atmosphérique; par suite l'évaporation ne se continue qu'autant que l'air saturé d'humidité par son contact avec le liquide est constamment remplacé par de l'air sec. Il en résulte une perte de chaleur considérable entraînée par l'air saturé.

Si, au contraire, on chauffe le même liquide à l'ébullition, la vapeur qui flotte sur le liquide est constamment chassée par la nouvelle vapeur qui se dégage, puisque celle-ci a une tension au moins égale à celle de l'atmosphère. On peut donc évaporer le liquide en vase clos, pourvu que l'orifice ménagé pour la sortie des vapeurs soit suffisant pour qu'il ne se produise pas de pression dans la chaudière, pression qui déterminerait une élévation sensible de la température d'ébullition, et par suite une consommation superflue de chaleur. On économise par ce moyen le combustible inutilement dépensé à chauffer de l'air dans le cas précédent.

Ainsi, pendant l'évaporation lente, les vantaux du toit qui recouvre les chaudières doivent être légèrement entr'ouverts, tandis que, lorsqu'on pousse à l'ébullition, on les tient fermés sauf lorsqu'on pêche le sel déposé.

Dans les salines de l'est de la France, on admet pour la production du sel dans les poêles d'évaporation :

24 kilogrammes de sel gros par mètre carré et par 24 heures, température 45 à 50°, durée des cuites 5 à 8 jours.

32 kilogrammes de sel moyen par mètre carré et par 24 heures, température 45 à 50°, durée des cuites 24 heures.

55 kilogrammes de sel fin par mètre carré et par 24 heures, température 80°, durée des cuites 22 heures.

75 kilogrammes de sel fin-fin par mètre carré et par 24 heures, température 108°.

La dépense de charbon varie de 400 à 600 kilogrammes de houille par tonne de sel produit. Plus le sel est gros, plus la dépense est forte.

Lorsqu'on veut fabriquer du sel gros tout en obtenant un grand rendement, on partage l'opération en deux phases distinctes : dans la première, on pousse l'évaporation rapidement jusqu'au point de saturation; dans la seconde, on maintient la température en dessous du point d'ébullition, de façon à déterminer une évaporation modérée.

Les matières étrangères, que la graduation n'a pas complètement éliminées donnent lieu à des phénomènes de précipitation pendant qu'on concentre les eaux salées. Les matières qui deviennent insolubles par elles-mêmes comme les carbonates de chaux et de magnésie, et une partie des substances organiques, ainsi que les matières peu solubles, comme le sulfate de chaux, ou le sulfate double de chaux et de soude, forment une écume ou une boue que l'on doit enlever de temps en temps (schlottage). On facilite parfois la réunion de ces substances par l'addition de sang de bœuf. Les sels étrangers solubles tels que les chlorures de calcium, de magnésium, de potassium, le sulfate de soude, se concentrent pendant la précipitation du chlorure de sodium (salinage), et l'eau mère, arrivée à un certain point

de concentration, doit être évacuée et mise de côté, pour d'autres usages, à des intervalles plus ou moins longs, suivant la nature des eaux salées.

Dans un grand nombre de salines du sud de l'Allemagne, on peut évaporer pendant deux ou trois semaines, en ajoutant constamment de l'eau salée : quand les eaux sont suffisamment pures, comme à Dieuze, on peut évaporer et saliner sans procéder au schlottage. Au contraire, dans la plupart des usines de l'Allemagne du Nord, on ne peut renouveler l'eau que trois ou quatre fois au plus.

Lorsqu'on procède ainsi par évaporation continue, on évapore le liquide sous une couche de 30 à 35 centimètres. Par la méthode intermittente qui est aussi employée, on travaille avec une couche de 40 et même de 50 à 60 centimètres.

Chaudières d'évaporation. — Les chaudières ou poêles d'évaporation doivent, à la fois, présenter une grande surface de chauffe et une large surface de dégagement pour les vapeurs; on a donc été amené à adopter pour cet usage de grands bacs plats d'une faible hauteur (45 à 65 centimètres) et de dimensions horizontales considérables qui se prêtent à un grand développement de la surface des carneaux, et facilitent les manipulations, enlèvement des résidus, salinage etc. Le plus souvent la largeur n'est que la moitié de la longueur. A cause de leur faible hauteur, les chaudières ne sont chauffées que par le fond. On leur donne 75 à 100 mètres carrés, on va même jusqu'à 180 et 200 mètres carrés en Autriche. Toutefois la dimension de 100 mètres carrés paraît la moyenne la plus avantageuse au point de vue de l'économie d'entretien et de combustible. Dans les fabriques de gros sel on a généralement de grandes chaudières. A Dieuze la plupart atteignent 210^{mq}, à Saint-Nicolas de Varangéville, les chaudières du nouveau bâtiment ont 150 mètres. A Inowroclau les chaudières à sel fin ont 151 mètres. En Angleterre on va jusqu'à 335^{mq}. On voit quelquefois, mais assez rarement, des chaudières carrées; la forme allongée est préférable au point de vue de l'installation du foyer et du tirage.

On construit parfois les chaudières avec des plaques de fonte minces, munies de rebords extérieurs et assemblées par des boulons. Le plus souvent les chaudières sont en tôle. Dans ce cas, on emploie des feuilles de 1 mètre à $1^m,15$ de côté et d'une épaisseur de 7 à 8 millimètres. Au point de vue des manipulations et de la facilité du nettoyage, il est essentiel que le fond soit parfaitement plan, aussi assemble-t-on rarement les tôles à recouvrement; on préfère généralement les disposer bout à bout et les river sur un couvre-joint extérieur.

A cause de leur énorme développement, les chaudières exigent un grand nombre d'appuis : aussi, outre les cloisons qui forment les parois des carneaux, dispose-t-on des supports intermédiaires en briques réfractaires ou en fonte. La partie qui est au-dessus du foyer est soit portée sur une voûte masquant le rayonnement direct du combustible, soit soutenue par des tirants qui la suspendent à la charpente de l'atelier : on a soin d'ailleurs de la raidir en la composant de plusieurs feuilles rivées ensemble qui ont en outre l'avantage de mieux la protéger contre les coups de feu. Pour éviter les pertes de chaleur par les parois latérales, on garnit les parties verticales de la chaudière par des lames de bois, ou par des gaines d'air isolantes.

On sait qu'en présence de l'acide carbonique de l'air, l'eau salée attaque rapidement la tôle : il en résulte que, sans des précautions spéciales, les chaudières

seraient vite hors de service. On prend donc le soin de les enduire d'une épaisse couche de goudron qui a en outre l'avantage de diminuer l'adhérence des incrustations. On a adopté, depuis quelques années, un autre mode de préservation, consistant à faire porter l'attaque sur un métal plus oxydable que le fer, qui devient ainsi un pôle positif de pile. Pour cela, on isole avec des planches jointives un des petits côtés de la chaudière, où l'on coule du zinc. Le bois n'est pas assez serré pour empêcher le contact du zinc avec l'eau salée et fait simplement office d'un diaphragme poreux. Le zinc se dissout peu à peu sans que le chlorure de zinc formé modifie sensiblement la composition du sel et des eaux mères, et le fer reste inattaqué. Avec ces précautions, une chaudière d'évaporation peut durer une douzaine d'années en service courant.

Foyers et disposition du chauffage. — On doit disposer les foyers de façon à déterminer un chauffage régulier sur l'énorme étendue des chaudières, sans élever la température en aucun point d'une façon exagérée. On emploie soit des foyers ordinaires, soit des gazogènes, suivant la nature du combustible. Les grilles à étages sont d'un usage très commode pour la combustion des lignites qu'on emploie beaucoup en Allemagne. En Bavière et en Autriche on se sert très souvent des foyers à flamme renversée où l'on brûle du bois ou de la tourbe. Ces foyers sont accolés au nombre de trois à cinq, suivant un des petits côtés. Le foyer est souvent recouvert par une voûte, ce qui a l'avantage de protéger la chaudière contre les coups de feu.

Pour les chaudières ayant moins de 75 à 80 mètres carrés de développement, les dimensions relatives du foyer par rapport à la grille sont, en moyenne, $\frac{1}{28}$ lorsqu'on chauffe au bois, $\frac{1}{24}$ à $\frac{1}{26}$ avec la houille, $\frac{1}{15}$ avec les lignites et la tourbe. Plus les chaudières ont de développement, plus on peut réduire ce rapport : pour les grands modèles, il descend jusqu'à $\frac{1}{40}$ pour le bois, $\frac{1}{28}$ pour le charbon, $\frac{1}{20}$ pour les lignites.

La disposition du chauffage doit être étudiée avec grand soin, car nous avons vu qu'une tonne de houille ne produit pas trois tonnes de sel ; il est donc d'un grand intérêt dans cette industrie d'économiser le combustible.

Lorsqu'on emploie des combustibles à très longue flamme comme le bois, et que l'on n'a pas à trop regarder à la dépense, on peut adopter le type des grandes chaudières bavaroises, chauffées au bois ou à la tourbe, qui consomment beaucoup de combustible, mais produisent par mètre carré de surface de chauffe plus de sel que les chaudières des autres types. On produit une flamme aussi longue que possible et on la laisse se développer librement sous tout le fond de la chaudière, en réduisant le tirage au strict minimum, de façon que la flamme puisse s'élever verticalement jusqu'à la tôle et former une large nappe qui embrasse toute la surface. Pour cela on donne une section énorme au carneau : il a deux mètres de hauteur sous l'axe de la chaudière, et s'élève par étages jusqu'au bord.

Un autre système qui se rapproche du précédent, consiste à faire circuler les gaz dans des carneaux rayonnant en éventail à partir du foyer de façon à répartir régu-

E P

lièrement la chaleur (fig. 191 et 192). Dans ce cas, les gaz se meuvent avec une assez grande vitesse dans les carneaux. Comme ils sortent à une température élevée, il faut les utiliser à la dessiccation du sel.

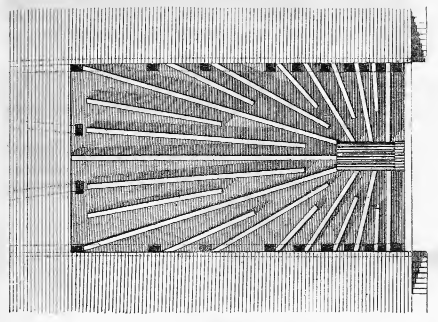


Fig. 191.

Depuis quelques années, on adopte généralement un autre système qui permet d'abaisser davantage la température des gaz en les faisant circuler plusieurs fois sous la chaudière : la flamme de chaque foyer passe par un carneau unique qui

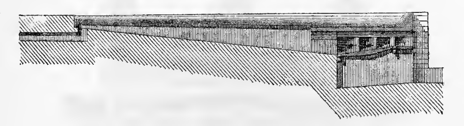


Fig. 192.

se replie deux ou trois fois, parallèlement à lui-même, avant d'atteindre la chaudière. Les fig. 193 et 194 montrent la disposition d'un chauffage de cette espèce. La chaudière *a* a 19,5 mètres de longueur sur $6^m,5$ de largeur; elle porte sur les murs d'enceinte et sur les murettes *b* qui limitent les carneaux *p* : Elle est chauffée par deux foyers ordinaires *c*. Les gaz après avoir circulé trois fois sous la chaudière s'élèvent par deux petites cheminées *n n*, avant d'atteindre les carneaux *q* qui

Fig. 193.

Fig. 194.

chauffent les séchoirs o. La partie supérieure du foyer est recouverte par une voûte sur une longueur de 4 mètres, de façon à protéger la tôle contre les coups de feu.

Ce système est plus simple que celui des carneaux rayonnants, et plus propre à utiliser la chaleur; aussi l'a-t-on généralement substitué au précédent. Toutefois, d'après des expériences faites à Schönebeck, si le chauffage par carneaux parallèles est préférable au point de vue de l'utilisation du combustible, la disposition rayonnante est plus avantageuse pour la régularité du chauffage lorsque la surface des chaudières est supérieure à 100 mètres carrés.

Accessoires des chaudières-hottes. — Au point de vue de l'évaporation, il faut donner un dégagement rapide aux vapeurs qui se forment à la surface du liquide. Sur une chaudière complètement ouverte, l'entraînement des vapeurs serait entièrement à la merci de la ventilation de l'atelier, et de plus les vapeurs, refroidies par l'air ambiant, pourraient se condenser et retomber en partie dans le liquide. Pour éviter ces inconvénients, on recouvre les chaudières d'une hotte en planches surmontée d'une haute cheminée qui sert de dégagement aux vapeurs. Le tirage est réduit au strict minimum, de façon à éviter un appel d'air exagéré qui aurait pour conséquence d'emporter inutilement une certaine quantité de chaleur et de condenser une partie de la vapeur d'eau.

La hotte ne repose généralement pas sur la chaudière, mais est suspendue par des tirants à la charpente du bâtiment. Des vantaux, disposés sur charnières à sa partie inférieure, permettent aux ouvriers d'aborder tous les points. Quand on travaille par évaporation, on laisse ces vantaux légèrement soulevés : quand on travaille par ébullition, on ne les ouvre que pour pêcher le sel.

L'ouvrier emploie dans ce but deux outils, un grand râteau et une cuiller perforée : ces outils sont suspendus à des chaînes et munis de contre-poids. Le sel est mis à égoutter dans des paniers en osier, et l'eau mère retourne aux chaudières.

Pendant les temps froids, la vapeur peut se condenser dans la cheminée et retomber dans la chaudière. On peut éviter cet inconvénient en plaçant la cheminée de côté, ou en recueillant les condensations dans une rigole qui les conduit au dehors.

Le mode d'évaporation le plus rapide serait évidemment de faire passer les gaz du foyer sur la surface du liquide. Il permettrait en outre d'éviter l'usure du fond des chaudières. Les vapeurs dégagées se trouvant étendues dans un courant rapide de gaz chauds, fort éloignés du point de saturation, se trouveraient entraînées sans pouvoir se condenser. Ce système, qui a été expérimenté par Born, n'a pas été adopté. Il se prête mal aux nécessités du travail, parce qu'il entraîne forcément la construction d'une voûte continue sur la surface de la chaudière; il ne pourrait donc être employé que pour une évaporation préparatoire ne demandant pas de manipulation : il n'a pas été adopté, même dans ces conditions, parce que la suie souille trop le liquide.

Dispositions diverses de chaudières. — Les plus grands progrès à réaliser dans l'industrie du salinage doivent porter sur l'utilisation du combustible. En effet, pour 100 kilogr. de sel, il faut au moins évaporer 300 à 350 kilogr. d'eau, et comme chaque kilogramme d'eau vaporisée emporte 637 calories qui sont perdues par les procédés que nous venons de passer en revue, on a cherché à économiser

sur l'énorme consommation de combustible en utilisant les gaz chauds et les vapeurs des chaudières de salinage, pour chauffer les liquides prêts à être concentrés.

Les gaz chauds qui ont circulé sous une chaudière peuvent encore être envoyés sous une seconde.

On voit, figure 195, une disposition adoptée dans l'usine de Rottenmünster (Wurtemberg) pour utiliser la vapeur dégagée des chaudières de schlottage à chauffer un grand bassin qui contient la saumure à traiter. La vapeur se condense sous la

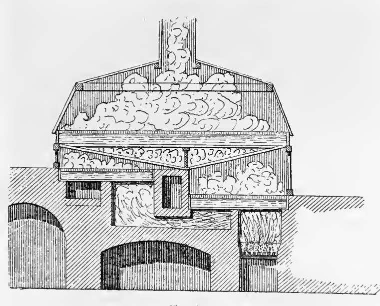


Fig. 195.

face inférieure de ce bassin; pour empêcher l'eau condensée de retomber dans les chaudières, on la reçoit sur deux toits en planches munis de couvre-joints, formant le fond du carneau à vapeur. L'eau condensée et qui ruisselle sur ces toits sort par une rigole latérale. Cette disposition ne s'est pas répandue à cause des grandes variations de température produites par l'ouverture et la fermeture des vanteaux de la chaudière de salinage.

M. Von Alberti a installé dans des salines du Wurtemberg un mode de chauffage analogue. La vapeur qui s'échappe de la chaudière d'évaporation est conduite par un canal latéral d'un demi-mètre carré de section sous deux poêles de 11 mètres carrés chacune, formées de dalles en pierre lithographique garnies d'un ciment d'huile et de chaux. Les rebords de la poêle sont formés de planches encastrées dans des rainures des dalles.

Dans les salines de Dombasle, l'évaporation se fait dans des chaudières cylindriques closes. Une hélice amène le sel d'une extrémité à l'autre et le déverse dans les godets d'une noria. La vapeur est conduite dans un réfrigérant tubulaire où sa condensation échauffe la saumure.

Dans tous ces systèmes, la vapeur d'eau se dégageant à la pression atmosphérique, c'est-à-dire possédant 100 degrés au maximum, ne peut amener la saumure à son point d'ébullition, qui est 108°. On peut donc, en dirigeant la vapeur des chaudières dans des condenseurs à surface convenable, arriver à chauffer de la saumure au voisinage de 100°, mais la quantité d'eau qui s'évapore à cette température est encore assez faible.

D'après Péclet, Pelletan aurait proposé vers 1840 un procédé tout différent pour utiliser la vapeur. Ce procédé avait pour but de produire, en quelque sorte, l'évaporation d'une quantité indéfinie de liqueur avec une quantité déterminée de chaleur fournie une fois pour toutes. La vapeur qui sort d'une chaudière est comprimée dans un condenseur enveloppé par une dissolution chaude; elle s'y condense en cédant à la dissolution sa chaleur latente : la dissolution peut donc émettre une nouvelle quantité de vapeur sur laquelle on opère de même et ainsi de suite : quant à l'eau condensée dans le compresseur, elle sert à réchauffer les saumures à concentrer. On peut donc, au moyen d'un travail mécanique que l'on peut souvent emprunter à un cours d'eau, produire un échange continuel de chaleur. Ce procédé n'a pas été appliqué.

Plus tard, M. Rittinger, ingénieur des mines à Vienne (Autriche), a repris des études dans cette direction. Quelques essais ont été faits en petit à Ebensée. On a constaté, à poids égal de combustible, une évaporation 3 fois, 5 plus forte qu'avec les poêles ordinaires. Ces expériences ont été terminées par un échec, parce que le sel obtenu ne se dépose, sous sa forme cristalline ordinaire, qu'au début de l'opération : au bout d'un certain temps il se formait des croûtes, et comme on n'avait prévu que des robinets d'extraction, il ne sortait que de l'eau salée.

En 1875, la Société Piccard, Weibel, Briquet et Cie a repris la question en main. Bien que le procédé Piccard ne soit pas entré dans le domaine pratique[1], il est intéressant d'en donner une description sommaire, car il peut rendre de grands services pour certaines applications.

L'appareil Piccard diffère du précédent en ce que l'échauffement par condensation de vapeur comprimée et l'évaporation ne se produisent pas dans le même récipient. L'échauffement de la saumure se produit sous pression, et l'évaporation se produisant rapidement au moment de la détente, le sel se précipite sans adhérer aux parois. Un arbre muni de raclettes recueille le sel précipité et l'envoie au fur et à mesure à des tiroirs de vidange.

Les figures 196 et 197 représentent un appareil Piccard. La chaudière verticale A, munie d'un condenseur tubulaire B, sert à l'échauffement des solutions saturées qui y arrivent à 108°. Ces solutions sont échauffées sous pression par la chaleur que cède la vapeur comprimée qui se condense dans le système tubulaire. Cette pression empêche le liquide de bouillir dans le réchauffeur, de sorte que la température s'élève. La température dépend de la marche du compresseur de vapeur.

Supposons que la vapeur arrive du compresseur dans le condenseur B à 120°, soit 2 atmosphères ; on pourra amener l'eau salée de 108° à 118° en maintenant dans le vase A une pression suffisante. Il se produit dans ce vase une petite quan-

1. Cet appareil a d'abord été monté à Bex, en Suisse, dans la saline Bevieux. Il y en a également à Nancy.

Fig. 196.

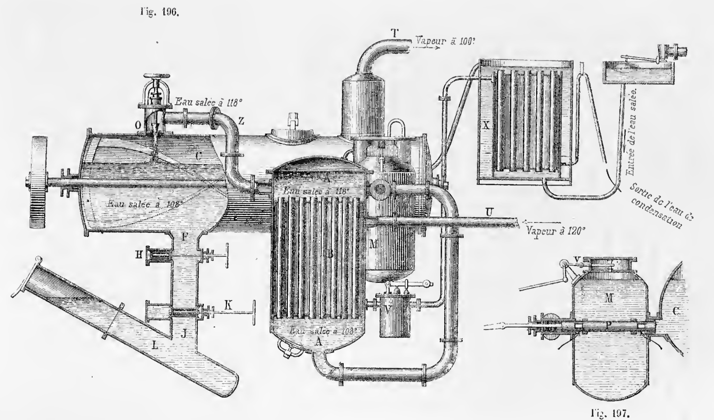


Fig. 197.

tité de vapeur suffisante pour maintenir la pression correspondant à cette température. Cette légère vaporisation est insuffisante pour déterminer une précipitation de sel, parce que la quantité de vapeur dégagée est trop faible, et que la solubilité du sel marin dans l'eau croît assez de 108° à 118° pour compenser cette légère vaporisation. Le liquide ainsi réchauffé s'écoule par le tube Z et est lancé par l'orifice étroit O dans l'appareil de cristallisation. On règle l'écoulement par un cône commandé à la main, qui étrangle l'orifice O de façon à maintenir le liquide à la pression voulue. La marche du compresseur et le débit en O demandent à être réglés concurremment.

En arrivant dans la chambre à vapeur de la chaudière C, où règne la pression atmosphérique, le liquide surchauffé émet brusquement une quantité de vapeur suffisante pour tomber à 108° ; il se précipite donc du sel très fin en quantité équivalente à l'eau vaporisée : ce sel se nourrit en tombant à travers la solution saturée pendant que le liquide parcourt la chaudière C pour retourner au réchauffeur. Le sel est ensuite ramené par des palettes montées sur un arbre horizontal dans un tuyau vertical F J, où il se tasse sur le 2e tiroir K : en fermant le premier tiroir H et ouvrant le second, on fait tomber enfin le sel dans la partie L, rempli de solution saturée où on le pèche.

Pour régler le retour de l'eau saturée dans le réchauffeur, on peut employer un système de pompes ; mais comme leur jeu pourrait déterminer des vaporisations et par suite des précipitations qui gêneraient le jeu de l'appareil, l'inventeur a adopté le système suivant de distribution.

Un vase M est mis alternativement en communication avec les chaudières A et C en dessous des niveaux du liquide au moyen du tiroir cylindrique P, qui démasque alternativement deux lumières *m* et *n* rectangulaires : un tiroir *r* animé du même mouvement met en communication le haut du vase M avec les chambres à vapeur correspondantes. Ce vase se met donc alternativement au même niveau que les deux chaudières, et assure l'alimentation du réchauffeur A aux dépens de la chaudière C.

Quant à la vapeur dégagée dans la chaudière C, elle est reprise par le tuyau T partant d'une hausse, qui la conduit au compresseur. Celui-ci la renvoie au condenseur B par le tuyau U, et la maintient à 2 atmosphères. L'eau condensée s'échappe par un purgeur automatique V à une température intermédiaire entre 108° et 120°, en emportant la chaleur spécifique de l'eau à cette température. On l'utilise à réchauffer l'eau salée d'alimentation dans le réchauffeur X et s'échappe finalement à la température de celle-ci. L'eau salée d'alimentation arrive de réservoirs par un robinet à flotteur qui règle le débit de façon que le niveau reste dans la chaudière C à un niveau constant.

Si le compresseur donne une pression et par suite une température trop élevée, l'équilibre est rétabli par le jeu d'une soupape de sûreté fixée sur le tuyau de refoulement.

Quand on veut mettre un appareil en route, il faut d'abord chauffer la solution salée à 108° en envoyant dans le condenseur tubulaire de la vapeur prise à un générateur spécial.

On peut actionner le compresseur par un moteur à vapeur ou par une force hydraulique et, dans ce cas, si la force motrice est suffisamment énergique, la

chaleur cédée par le travail mécanique suffit pour compenser les déperditions de chaleur. C'est ainsi qu'on a fait marcher un appareil de ce genre sans dépense de charbon à Bex, une fois le liquide échauffé à 108°. Si l'on travaille avec peu de force, il faut emprunter un peu de vapeur à un générateur spécial.

Pour une production annuelle de 1000 tonnes de sel, il faudrait théoriquement une force de 11,9 chevaux-vapeur; en réalité il faut environ le double (30 chevaux) lorsqu'on travaille à 120° au réchauffeur : c'est-à-dire avec une chute de température de 12°. Chaque mètre carré de surface tubulaire correspond à une production de 3,5 kilogrammes. Quand on travaille avec force motrice à vapeur, 1 kilogramme de houille produit environ 2,5 fois plus de sel qu'avec les poêles ordinaires.

Le sel Piccard est d'une extrême finesse, et presque aussi beau que le sel de table de Saint-Nicolas.

Traitement des dissolutions salées dans les poêles à concentration. — Pour les eaux venant des bâtiments de graduation, et qui sont moins pures que les eaux concentrées arrivant directement des trous de sonde, on divise le travail de concentration par la chaleur en deux opérations distinctes, faites dans deux chaudières différentes.

La première chaudière étant remplie d'eau salée, on pousse activement l'ébullition pendant toute la durée du travail. La vapeur d'eau qui se dégage entraîne des vésicules liquides qui renferment une certaine quantité de sel : ainsi, à Artern, dans 10 000 parties d'eau condensée, Heine a trouvé :

Sulfate de chaux	1,95
— de potasse	1,00
Chlorure de potassium	0,60
— de magnésium	1,40
— de sodium	9,41
Silice	0,03
Sulfate de fer et d'alumine	0,20
Matière organique	0,46
	15,05

Pendant ce travail préparatoire, les sels insolubles ou devenant insolubles dans les solutions concentrées bouillantes se déposent sous forme de boues. La composition de ces boues est très variable suivant les salines, ainsi que le montre le tableau ci-dessous :

	Schönebeck.	Halle. Grandes	Petites	Durrenberg.	Kösen.	
		Chaudières.]				
Sulfate de chaux	23,65	64,03	51,31	50,77	29,90	20,20
— de magnésie	0,41	0,32	0,23	0,23	0,09	1,44
— de potasse	1,84	1,48	1,66	0,99	0,71	1,34
— de soude	13,50	3,40	1,68	7,45	28,94	20,92
Chlorure de sodium	57,10	26,14	42,10	32,95	32,06	53,43
Carbonate de chaux	»	3,60	1,93	0,45	0,08	0,47
— de magnésie	0,57	0,72	0,90	0,38	0,06	0,32
Oxyde de fer et alumine	0,06	0,12	0,08	0,08	0,09	0,12
Silice	0,02	0,19	0,10	0,13	0,08	0 08
Eau	2,85	»	»	0,56	7,08	1,69
Total	100,00	100,00	99,99	99,99	99,09	100,09

En même temps qu'une partie des sels insolubles se précipite sous forme de boues, une autre partie forme sur la paroi des chaudières, à la faveur du sulfate de chaux et de la matière organique des croûtes adhérentes qui exposent à des coups de feu et entraînent de fréquentes réparations. On est obligé d'enlever à coups de ciseau ces croûtes (*pan. scale, pfannen-stein*).

INCRUSTATION DES CHAUDIÈRES

	Schönebeck.	Halle. Grandes	Petites	Lunebourg.	Rodenberg.	Durrenberg.	Werl.	Friedrichshall.	Hall.	Sulz.	Rottmunster.	Schwendingen.
		Chaudières.										
Sulfate de chaux	27,38	62.98	61.10	11.79	34,70	71,94	74.15	50.56	63.05	43.53	21.10	9,44
— de magnésie	1.64	»	»	2,74	»	0,45	»	»	»	»	»	»
— de soude	20,67	»	»	8,86	6.98	9,05	»	»	14,27	»	»	»
— de potasse	2,12	»	»	0,65	»	1,02	»	»	»	»	»	»
Chlorure de sodium	41.28	29,05	31.48	74.36	37,58	10.77	12.67	45.98	6.15	51,22	75,34	86,79
— de potassium	»	1,31	1.34	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— de magnésium	»	0,24	0.92	»	0.50	»	»	0,61	»	0,59	0,64	»
— de calcium	»	2,43	2.83	»	»	»	»	0.05	»	1.55	0,24	0,82
Carbonate de chaux	»	1,26	0,55	»	»	0,09	7,16	»	10,00	»	»	»
— de magnésie	0,41	1,90	1,60	»	»	0,21	0,35	»	0,57	»	»	»
Oxyde de fer et alumine	0,03	0,30	0,13	0,13	»	0.13	»	0,72	2,75	1,50	0,58	0,11
Silice	0,03	0.53	0,22		»	0,15	0,23	»	0,26	»	»	»
Eau	3,44	»	»	1,45	0,19	6,19	4,83	2,08	2,95	1,90	2,10	2,74
Total	9999	99,98	99,97	100.0	99,95	99,98	99,59	100.00	100,00	100,00	100,00	1 0,0
	Heine.			Hinber.	Pfannkeuh.	Heine.	Denecke.	Fehling.				

ANALYSES DE SELS IGNIGÈNES

	ALLEMAGNE																				AUTRICHE.							SUISSE.	FRANCE.			ANGLETERRE.	
	SCHÖNEBECK.			HALLE.				SULZ EN MECKLEMBOURG.				HALLSTADT.	FRIEDRICHSHALL.			ROTTENMUNSTER.			DIEUZE.	SCHWABISCH-HALL.	ISCHL.				EBENSEE.	DURREMBERG.		SCHWEIZERHALL.	GOUHENANS (Haute-Saône).	VARANGÉVILLE (Meurthe).	ART-SUR-MOSELLE.	CHESHIRE.	ÉCOSSE.
		JAUNE.		1er TRAITEMENT.		3e TRAITEMENT.																											
	Blanc.	Troisième trait ment.	Purifiée avec une dissolution bouillante.	1re période.	2e période.	1re période.	3e période.	Sel pour le beurre.	Sel fin.	Sel moyen.	Sel gros.	Au début de la concentration.	Sel fin.	Sel moyen.	Sel gros.	Sel fin.	Sel moyen.	Sel gros.															Sel commun.
Chlorure de sodium....	95,40	90,60	92,90	96,87	96,28	96,45	93,26	93,79	93,20	90,75	89,91	95,25	97,55	92,19	97,8	98,16	96,31	96,07	90,50	98,90	96,89	95,85	92.43	87,39	96,44	96,06	98,18	98,58	90,05	96,20	94,61	93,16	93,55
— de potassium..	»	»	»	»	»	»	0,21	0,89	0,87	1,00	0,89	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	Traces	»
— de magnésium.	0,08	1,81	1,18	0,27	0,21	0,37	1,47	0.14	0,19	0,60	0,75	0,76	»	»	»	»	»	»	»	»	0,12	0.16	0,16	2,06	0.60	0.41	0,22	»	0,75	»	»	0,11	2,80
— de calcium. ..	»	»	»	»	»	0,09	0,47	0,26	0,33	0,99	1,09	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,[illegible]	»	»	»	»	»
Sulfate de potasse.....	0,41	1,73	1,61	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
— de soude......	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1,61	0,01	0,01	0,5	0,16	0,07	0,17	1.50	0,005	0,73	1,08	1,99	»	0,56	»	»	»	»	»	»	»	»
— de chaux.....	0,73	0,44	0,51	1,31	0,03	1,21	0,82	1,44	1,11	0,59	0,75	0,61	0,93	0.82	0,70	1,18	1,73	2,05	»	0,49	0,14	1,16	0.58	0.35	1,24	1.28	1,30	0,50	0,95	0,42	0,37	1,01	1,50
— de magnésie....	0,47	1,35	0,10	»	0,09	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,40	»	»	»	»	0,44	»	»	0,28	»	1,45	0,21	0,37	0,13	1,15
Carbonate de chaux....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,07	0,08	0,11	»	»	»	»	»	1,25	»	»	»	»	»	Traces	»	0,15	»
— de magnésie.	»	»	»	0,03	0,02	0,01	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,005	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Silice et matières insolubles...........	»	»	»	»	0,02	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,60	»	»	»	»	0,35	»	»	0,02	»	0,15	0,10	0,06	»	»
Eau............	2,90	4,06	3,70	1,51	1,90	1,37	3,77	3,48	4,30	6,07	6,61	1,74	1,49	0,97	1,80	0,44	1,82	1,60	7,00	0,60	2,12	1,75	4,84	7,91	1,06	2,15	»	1,00	6,6	3,07	4,59	5,46	»
TOTAL...	99,99	99,99	100,00	99,99	98,55	99,50	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	99,97	99,98	99,99	100,0	100,01	100,01	100,00	100,00	100,01	100,00	100,00	100,00	99,75	99,90	99,90	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,02	99,60
	Heine.											Schrotter.	Extrait du traité de MM. Lunge et Naville.								Hauer et Horsinck.					Heine.	Extrait de l'ouvrage de MM. Lunge et Naville.					Brown.	

Dans les chaudières d'évaporation préparatoire, ces croûtes sont principalement formées de sulfates ; dans les chaudières de salinage elles contiennent une certaine quantité de chlorure de sodium ; le tableau ci-dessus indique la composition des croûtes dans certaines salines.

Il se forme en même temps des écumes noires dues à la coagulation de la matière organique : on les enlève et on les met à égoutter en renvoyant la liqueur claire aux chaudières : on continue l'ébullition jusqu'à ce que la solution soit saturée, en remplaçant au fur et à mesure l'eau évaporée pour une nouvelle quantité d'eau salée.

Naturellement, il est inutile de faire séparément cette concentration préparatoire quand l'eau arive suffisamment pure, comme aux salines de Dieuze. On fait la concentration et le salinage dans la même poêle.

Traitement des eaux saturées. — Eaux mères. — Les solutions saturées sont ensuite dirigées dans les chaudières de salinage, où on les soumet à une température appropriée (voir page 395) suivant la qualité de sel que l'on veut obtenir. On a essayé divers types de chaudières pour faciliter la pêche du sel (Voir à l'article carbonate de soude, les sels pêchés). Mais en général on se sert des poêles ordinaires.

A mesure que le chlorure de sodium se dépose et qu'on remplace l'eau évaporée par un nouveau volume d'eau saturée, la composition de la dissolution varie, et la couleur vire peu à peu au jaune.

La proportion des matières étrangères allant en croissant, une partie de ces sels cristallise avec le chlorure de sodium ou se trouve emprisonnée dans les cristaux ; par suite la pureté de ce sel est d'autant plus faible que la dissolution mère est plus ancienne. Pour parer à cet inconvénient, au moins en partie, on lave parfois le sel recueilli avec une dissolution bouillante, mais on ne peut en laver que partiellement les impuretés, et il arrive un moment où le sel cesse d'être marchand. On est alors obligé de vider la chaudière. On garde les eaux mères pour d'autres usages.

Pendant l'évaporation, la vapeur d'eau entraîne des sels ; mais, comme la liqueur est plus concentrée, la proportion du chlorure de sodium est plus grande que pendant l'évaporation préparatoire. Ainsi, à Astern, Heine a trouvé dans 10,000 parties d'eau condensée :

Sulfate de chaux	0,92
— de magnésie	1,05
— de potasse	1,17
Chlorure de sodium	12,41
Sulfate de fer et d'alumine	0,92
Matière organique	0,56
	17,01

Nous aurons à revenir plus loin sur l'utilisation des eaux mères ; ici, nous nous contenterons d'indiquer la composition des eaux mères de diverses salines :

	Schönebeck.		Hall. Chaudières. Grandes	Hall. Chaudières. Petites	Kösen.	Lunebourg.	Rodenberg.	Unna.	Sulz.	Hallstadt.
Chlorure de sodium........	18.60	15.06	6,49	6,92	15,63	15,10	5,82	2,21	12,17	20.64
— de potassium......	»	»	4,91	4,30	»	»	»	1,05	0,53	»
— de calcium	»	»	5,35	5,85	»	»	»	21,78	8,53	»
— de magnésium.....	4.90	7,20	12.69	12,86	6,48	9,14	18,34	8,86	5,14	3,96
— d'aluminium.......	»	»	0.04	0,04	»	»	»	»	»	»
Sulfate de chaux..........	0,05	»	1.10	0,05	»	»	»	0,01	0,08	0,10
— de magnésie......	2.40	3,52	»	»	4,76	0,73	5,44	»	«	»
— de potasse.........	3,68	5,36	»	»	3,61	5,37	0,11	»	»	1,48
Silice.....................	»	»	0,01	0.02	»	»	»	»	0,02	1,99
Brôme et Iode..............	»	»	»	»	»	»	»	0.16	0,22	0,05
Total........	29,63	31,14	29,59	30,04	30,48	30,34	29,71	34,07	26,49	28,22
Eau....................	70.39	68,86	70,41	69,96	69,51	69,66	70,29	65,91	73,51	71.77
	100.00	100,00	10,000	100,00	99,99	100.00	100,00	99.98	100,00	99,99
	Heine.					Hintber.	Pfannkuch.	Liebig.	Vierck.	

Une certaine quantité de sel est perdue par entraînement, en mélange dans les boues et les incrustations, et enfin dans l'eau mère. La proportion de sel perdu est d'environ 6 pour 100 du chlorure de sodium primitivement contenu dans la dissolution, quand on opère avec des dissolutions pures et d'une grande richesse ; mais elle peut dépasser 15 pour 100 quand la dissolution primitive est impure et pauvre.

La nature des dissolutions rend parfois l'extraction du sel assez difficile. Si les liqueurs contiennent du chlorure de magnésium et du sulfate de soude, il se forme à l'ébullition du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie qui se précipite pendant la concentration dans les boues. Mais s'il y a du chlorure de magnésium et pas de sulfate de soude, ce sel s'accumule à la surface sous forme d'une légère croûte, lorsque la concentration est avancée : l'évaporation se trouve très gênée, et il est difficile d'obtenir du sel à gros grains. Aussi mélange-t-on, quand on le peut, de ces dissolutions avec d'autres qui contiennent un excès de sulfate de soude. Ce procédé est pratiqué avec succès à Rodenberg (Hesse Électorale).

Nous avons vu que la chaux est parfois employée pour précipiter les sels de magnésie ; et nous avons fait remarquer qu'il y a grand inconvénient à en employer un excès. L'excès de chaux et de magnésie resté libre forme à la surface une pellicule mince, ou même une croûte qui produit un inconvénient égal à celui qu'on veut éviter.

Egouttage du sel pêché. — Le sel pêché est mis à égoutter dans des paniers coniques ou sur des tablettes inclinées, de façon que les eaux mères retournent aux

chaudières. Parfois on le lave avec des eaux concentrées bouillantes et assez pures. Puis on achève l'égouttage sur de longues tables ou sur les parois des hottes, et on recueille l'eau mère pour la renvoyer à la chaudière. Puis on porte le sel aux séchoirs.

Séchoirs. — Si le chlorure de sodium n'était pas accompagné de chlorures de calcium ou de magnésium déliquescents, la dessiccation serait très facile. Aussi, en Angleterre, où ces matières étrangères sont en faible quantité, on se contente de laisser sécher le sel entre les chaudières. Le sel fin-fin destiné à l'exportation est comprimé en briquettes, puis lentement séché. Ces briquettes ont assez de cohésion pour ne pas demander d'emballage, et donnent un sel en poudre fine par un simple raclage.

Lorsqu'on a de la difficulté à dessécher le sel, on est obligé de recourir à des séchoirs spéciaux. Tantôt ces étuves sont chauffées par des foyers spéciaux, tantôt on utilise les gaz chauds qui ont circulé sous les chaudières, ainsi qu'on le voit figure 194. Il est vrai que si la chaleur est bien utilisée sous les chaudières, les gaz s'échappent des carneaux à une température trop basse pour qu'on puisse encore les utiliser dans un séchoir, sans nuire au tirage. Il peut arriver, ainsi qu'on l'a remarqué dans les salines autrichiennes, qu'en cherchant à tirer ainsi parti des gaz chauds, on dépense sous les chaudières un excès de charbon équivalent à la quantité nécessaire au chauffage direct des étuves.

La figure 198 montre en coupe un séchoir où l'on utilise la chaleur perdue des chaudières. Les gaz chauds circulent dans trois carneaux sous des dalles o, sur

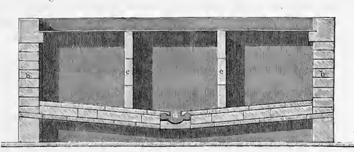


Fig. 198.

lesquelles on remue le sel. La vapeur d'eau condensée par le refroidissement des gaz coule sur le fond incliné et s'échappe par la rigole *s*.

M. Herschell a installé à Allendorf des étuves complètement fermées (fig. 199) où passe un courant d'air chaud arrivant par le tuyau *a*, traversant la couche de sel étalée sur un grillage *b* sous une couche de $0^m,15$. L'air humide s'échappe par le tuyau *c* : le sel passe à travers le grillage. Enfin on enfourne et on retire le sel par les regards *e*.

Composition chimique des sels ignigènes. — Le sel du commerce contient toujours de l'eau, dont une partie correspond à l'eau d'hydratation des sels qui accompagnent le chlorure de sodium. Une autre partie est à l'état hygroscopique. Cette

portion non combinée varie de 1, 5 à 7 pour 100 : elle est d'autant plus forte qu'il y a plus de chlorure de magnésium ou de calcium. Un sel qui contient $\frac{1}{500}$ de chlorure de calcium est déjà très hygroscopique. Enfin il y a toujours de l'eau

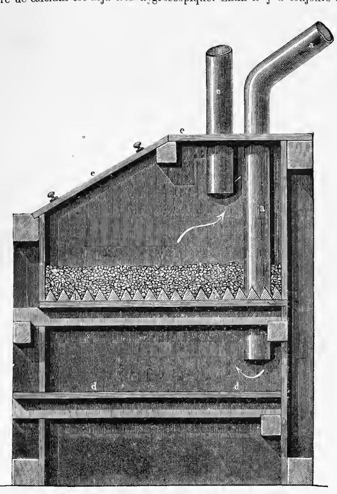


Fig. 199.

interposée qui fait décrépiter les cristaux lorsqu'on les chauffe. Le sel renferme généralement peu de matières insolubles.

Les chiffres contenus dans le tableau des pages 408 et 409 indiquent la composition de différentes sortes de sels ignigènes.

BIBLIOGRAPHIE.

Pelouze et Fremy. — T. II.
Knapp. — Traduction Debize et Merijot. Chimie technologique T II.
Payen. — Précis de chimie industrielle.

Wagner et Gauthier. — Chimie industrielle.
Wurtz. — Dictionnaire. T. I.
Usiglio. — Annales de chimie et de physique. T. XXVII. p. 92 et 172.
Kerl Stohmann. — Chemie, t. V.
Richardson et Watts. — Chemical Technology, t. III.
Schwarzenberg. — Chem. Product.
Enquête sur les sels, 1866.
G. Krause. — Die Industrie von Stasslürt und Leopoldshall.
Bischoff. — Géologie.
Bischoff. — Die Steinsalzwerke bei Stassfürt.
Cech. — Die Kochsalz gewiunung inden russichen Steppen-seen. 1879.
Schleiden. — Das Salz. Seine Geschichte, und seine Bedeutung in Menschenleben.

UTILISATION DES EAUX MÈRES

DES MARAIS SALANTS.

Les eaux de la mer tiennent en dissolution, ainsi que nous l'avons vu, des sels de potassium, de sodium, de calcium et de magnésium, principalement à l'état de chlorures et de sulfates. La teneur varie d'une mer à l'autre, mais la proportion entre les divers sels reste sensiblement constante. Si l'on se reporte au tableau résumant les recherches d'Usiglio sur les résultats de l'évaporation de l'eau de mer (page 360), on voit qu'à partir de 26° B. l'eau de la Méditerranée commence à déposer la majeure partie de son chlorure de sodium, presque à l'état de pureté ; et que ce sel ne commence à être fortement souillé de sels magnésiens qu'aux abords de 30° B.

On arrête d'habitude la récolte du sel lorsque les eaux mères marquent de 28 à 30°. Ces eaux, trop chargées de sels étrangers pour fournir du sel marin convenablement pur, peuvent être utilisées à la production du sulfate de soude et du chlorure de potassium.

A 28°,5, les eaux mères des salins de la Méditerranée sont déjà réduites dans le rapport de 0,039 à 1. Elles contiennent encore :

Sulfate de chaux hydraté.	0 gr. 0144
Chlorure de sodium	9 3756
Sulfate de magnésie	2 4978
Chlorure de magnésium	3 2152
Bromure de sodium	0 4972
Chlorure de potassium	0 5180

A 32°,2, elles sont réduites aux 0,025 du volume primitif et ne contiennent plus que :

Chlorure de sodium	4 gr. 4796
Sulfate de magnésie	2 4550
Chlorure de magnésium	3 1904
Bromure de sodium	0 3966
Chlorure de potassium.	0 5180

A 35°, elles sont réduites à 0,0162 de leur volume et ne contiennent plus que :

Chlorure de sodium	2 gr.	5885
Sulfate de magnésie	1	8545
Chlorure de magnésium	5	1640
Bromure de magnésium	0	5300
Chlorure de potassium	0	5539

Autrefois, ces eaux mères, désormais impropres à la production de sel marin convenablement pur, étaient renvoyées à la mer : mais aujourd'hui on en tire des produits secondaires d'une assez grande valeur en leur faisant subir un traitement qui a pour but de combiner l'acide sulfurique avec la soude et d'obtenir définitivement du sulfate de soude, des chlorures de sodium et de potassium et du brome. Le chlorure de magnésium est jusqu'ici rejeté comme n'ayant pas de valeur.

Procédé Balard. — C'est aux patientes et habiles recherches de M. Balard que l'on doit cette nouvelle industrie. Ce savant n'a pas cessé d'étudier cette question depuis l'époque où il s'est fait connaître par la découverte du brome (1826).

Il commençait par concentrer les eaux mères jusqu'à 35° B., et obtenait ainsi un mélange de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium (sel mixte), d'où il extrayait le sulfate de soude. L'eau mère emmagasinée dans des citernes était soumise pendant l'hiver à l'action d'une température de 6° et déposait du sulfate de magnésie. Enfin, l'été suivant, une nouvelle concentration donnait un chlorure double de potassium et de magnésium (carnallite).

Premier procédé Merle. — Le premier procédé de M. Merle porte le nom de *méthode à 28 degrés.*

L'eau reste sur les tables salantes jusqu'à ce qu'elle marque 28° B. Comme nous l'avons vu, elle ne dépose guère que du sel marin. Puis, durant la campagne des tables salantes, elle est emmagasinée dans de grands réservoirs d'où on la dirige dans des appareils réfrigérants du système Carré, où elle est soumise à une température de 18° au-dessous de 0°. A cette température, il se précipite, par double décomposition, du sulfate de soude, que l'on fait passer aux essoreuses pour le dépouiller de son eau mère et le laver.

Les eaux mères évaporées dans des chaudières à feu nu sont concentrées jusqu'à 36° B. Dans cette opération la presque totalité du sel marin se dépose en grains très fins.

La liqueur concentrée est soumise au refroidissement dans de vastes bassins : il s'y précipite un chlorure double de potassium et de magnésium (carnallite).

Ce précipité est traité par la moitié de son poids d'eau froide qui le décompose. Le chlorure de magnésium repasse en dissolution, tandis que les trois quarts du chlorure de potassium restent. L'eau de lavage retourne aux chaudières d'évaporation. Le chlorure de potassium est essoré dans des turbines.

Un mètre cube d'eau mère à 28° correspondant à 75 mètres cubes d'eau de mer donne par ce procédé :

40	kilogr.	de sulfate de soude anhydre.
120	—	chlorure de sodium.
10	—	chlorure de potassium.

Ce procédé avait l'avantage d'assurer une grande régularité de travail et de rendt

la fabrication indépendante de la température extérieure. Mais, d'autre part, la concentration des eaux-mères du sulfate de soude exigeait une grande consommation de combustible. Aussi, lorsque la découverte des gisements de Stassfürt eut fait tomber le prix du chlorure de potassium, l'industrie des salines du Midi fut menacée de ruine, et il fallut trouver une autre méthode pour soutenir la concurrence étrangère.

Méthode du salin Giraud. — La méthode employée au salin Giraud, dans la Camargue, depuis 1875, est une combinaison du procédé Balard et du procédé Merle. Elle emprunte au premier la concentration à l'air libre jusqu'à 35° B. au second le principe du refroidissement artificiel.

Comme autrefois dans les salines de l'Hérault, on laisse les eaux mères se concentrer sur le sol au delà de 28°. Au salin Giraud, on a consacré à cette opération 50 hectares à sol bien battu et 16 à sol cimenté. Pendant le jour, ces eaux mères continuent à déposer du chlorure de sodium, mélangé d'un peu de sulfate de magnésie, et peuvent finir par atteindre 35° B. ; mais, si les nuits sont fraîches et surtout claires, le liquide subit, par suite du rayonnement, un refroidissement énergique qui diminue beaucoup la solubilité du sulfate de magnésie, et celui-ci cristallise avec 7 équivalents d'eau. L'eau mère ne marque plus que 32° à 33°. Le lendemain, l'eau mère se réchauffe, mais elle ne redissout pas tout le sel de la nuit, et la couche de sulfate de magnésie restante est bientôt recouverte d'un dépôt cristallin de chlorure de sodium et de sulfate de magnésie. Ces deux phénomènes se reproduisant, on récolte les sels mixtes résultant de ce mélange, et qui contiennent environ 40 à 45 parties de sulfate de magnésie à 7 équivalents d'eau, et 55 à 50 de chlorure de sodium. Les eaux mères sont emmagasinées dans de grand réservoirs cimentés de 35,000 mètres cubes, pour servir à la fabrication des sels de potasse.

Fabrication du sulfate de soude. — Les sels mixtes sont utilisés à la production du sulfate de soude. M. Balard a en effet montré qu'à 3° ou 4° en dessous de 0°, une liqueur contenant du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie présente un phénomène de double échange, d'où résulte la production de sulfate de soude (cristallisé avec 10 équivalents d'eau) et du chlorure de magnésium. Abstraction faite de l'eau de cristallisation, la réaction est représentée par l'équation suivante :

$$MgO, SO^3 + NaCl = MgCl + NaO, SO^3.$$

Il faudrait théoriquement équivalents égaux des deux sels ; mais, dans la pratique, on emploie 3 équivalents de sel marin pour 2 de sulfate de magnésie, parce qu'un excès de chlorure de sodium favorise la production du sulfate de soude, tandis que le chlorure de magnésium s'y oppose. Cet excès de sel marin se trouve d'ailleurs dans les sels mixtes.

On dissout dans une cuve remplie d'eau les *sels mixtes* contenus dans une caisse perforée, de façon à obtenir une liqueur marquant 30° B. à la température de 30° ; on lui donne le nom d'*eaux pur-sang*.

Les *eaux pur-sang* sont refroidies à — 3° ou — 4° dans des appareils Carré. A la température de — 2° la production atteint déjà presque la limite théorique. Deux de appareils, donnant chacun par jour un effet frigorifique équivalant à la production de 500 kilogr. de glace, suffisent à la cristallisation de 25 à 30 tonnes de sulfate de soude hydraté par 24 heures. L'opération est continue : les *eaux pur-sang*

entrent par une extrémité de l'appareil, circulent méthodiquement autour des tuyaux de l'appareil Carré, déposent leur sulfate de soude, et s'échappent pour être renvoyées à la mer, après avoir commencé à refroidir de nouvelles quantités de dissolution qui arrivent à l'appareil. Les eaux mères ne contiennent plus qu'un peu de sel marin, très peu de sulfate de magnésie et beaucoup de chlorure de magnésium.

Le sulfate de soude est extrait par une noria au fur et à mesure de sa production, et déposé dans de grands cylindres en tôle d'environ 5 mètres de hauteur, où il subit un lavage méthodique.

Le sulfate de soude ainsi obtenu est assez pur pour être livré au commerce ; mais, comme il contient 10 équivalents d'eau, c'est-à-dire 56 pour 100 de son poids, il ne peut être transporté économiquement sans être préalablement déshydraté.

En 1867, cette déshydratation s'effectuait au salin Giraud, dans la Camargue, en plaçant le sel cristallisé dans des caisses en fer, portées sur des wagons de fer, roulant sur des rails dans un carneau oblong que traversaient les produits de la combustion d'un four à réverbère. Le sulfate fondait dans son eau de cristallisation, et une partie devenue anhydre et insoluble dans l'eau de cristallisation, se déposait au fond de la caisse. L'eau s'évaporait en partie; quand il n'en restait que 7 à 8 pour 100, on retirait du carneau la pièce la plus voisine du foyer, on avançait les autres d'un rang et on en ajoutait une autre à l'extrémité opposée. Le sulfate desséché était ensuite porté dans le four à réverbère.

Il fallait près de 500 kilogr. de charbon pour la production d'une tonne de sulfate anhydre. Le haut prix du combustible et l'usure rapide des vases de fer augmentaient de près des deux tiers les frais de production. Le sulfate de soude revenait par ce procédé à un prix plus élevé que par la méthode d'attaque par l'acide sulfurique et ne trouvait de débouchés que pour la gobeletterie fine.

MM. Péchiney et Cie ont breveté en janvier 1878 un procédé de déshydratation aussi pratique qu'économique. Il est fondé sur ce que l'addition d'un sel à une dissolution contenant un autre sel ayant même base ou même acide diminue la solubilité de celui-ci. Si l'on chauffe à une température un peu supérieure à 33° le sulfate de soude à 10 équivalents d'eau, le sel fond d'abord dans son eau de cristallisation, puis laisse déposer à l'état anhydre environ les quatre dixièmes du sel qu'il contient. Mais, si on ajoute en même temps une certaine quantité de *sel mixte*, celui-ci se dissout dans l'eau de cristallisation, réduit la solubilité du sulfate de soude dans le liquide résultant et détermine par suite la précipitation des neuf dixièmes au moins de ce sel. Pour obtenir ce résultat, on chauffe, au moyen d'un serpentin traversé par de la vapeur d'eau, le sulfate de soude hydraté additionné de 20 à 22 pour 100 de sel mixte, et, lorsque la température a atteint au moins 33°, le sel anhydre se précipite sous forme sableuse qui se prête parfaitement au turbinage. Le sel obtenu, à raison de sa grande pureté, convient mieux que tout autre à la fabrication des verres blancs. Quant aux eaux mères, elles doivent très probablement être utilisées à la préparation de nouvelles quantités d'eaux *pur-sang*.

Ce procédé présente une grande importance, si l'on songe que, pour chaque tonne de chlorure de potassium extraite des dernières eaux mères, on obtient dix tonnes

de sulfate de soude hydraté, soit environ 4,5 tonnes de sulfate anhydre. Il permettra peut-être à l'industrie des eaux-mères des marais salants d'atteindre le développement que Balard lui avait promis, et que la découverte des mines de Stassfürt semblait lui avoir interdit pour toujours.

Extraction du chorure de potassium. — Les eaux-mères à 35° qui ont fourni les sels *mixtes* étaient d'abord conservées au salin Giraud dans de grands réservoirs, jusqu'à ce que, sous l'influence des premiers froids, une partie du sulfate de magnésie fût précipitée. Dans une des méthodes de Balard, on se débarrassait de cette façon du sulfate de magnésie, en soumettant les eaux mères au refroidissement sur des tables salantes: on obtenait ainsi de grandes quantités de sulfate de magnésie pur, mais on subissait de grandes pertes d'eaux mères par infiltration.

On évita ces inconvénients dans la méthode que nous allons décrire, et qui ne comporte pas une élimination aussi complète du sulfate de magnésie. La liqueur qui a déposé pendant l'hiver une partie de son sulfate de magnésie est concentrée par évaporation d'abord dans des fours Porion, puis dans des chaudières en tôle, jusqu'à ce qu'elle marque 36° à l'ébullition. Ces chaudières ont une section parabolique. Pendant la concentration, tout le sulfate de magnésie se précipite avec un peu de sel marin. Le dépôt se fait dans le fond des chaudières, d'où il est continuellement enlevé par une vis sans fin et une noria. Pour éviter de brûler la tôle, on porte la liqueur à l'ébullition avec de la vapeur surchauffée, circulant dans un certain nombre de serpentins suspendus dans le liquide[1].

La liqueur claire et concentrée au point voulu est envoyée aux cristallisoirs, où elle dépose du chlorure double de potassium et de magnésium (carnallite). Elle coule régulièrement autour de serpentins refroidis par un courant d'eau froide ; un système de vis et de norias extrait le sel double au fur et à mesure de sa production et le transporte dans de grands filtres de 5 mètres de haut où il est décomposé par l'eau froide. Le résidu est du chlorure de potassium qu'on lave dans des essoreuses. Il contient généralement 15 pour 100 de chlorure de sodium et un peu de sulfate.

M. Merle a, depuis, modifié cette méthode en mélangeant la solution chaude d'eaux mères à 35°, privées partiellement ou non de sulfate de soude par le froid de l'hiver, avec un excès de chlorure de magnésium bouillant. Il se précipite en un clin d'œil un dépôt de sulfate de magnésie et de chlorure de sodium et la liqueur mère donne dans les cristallisoirs le sel double de potassium et de magnésium. Cette méthode évite les pertes de temps, puisqu'on n'a plus besoin d'attendre l'action des froids de l'hiver, elle économise le combustible et la main-d'œuvre, et évite la production gênante pendant l'évaporation de précipités qui causaient une perte considérable de potasse.

Enfin, pour éviter l'emploi de quantités considérables de charbon pendant l'évaporation, on opère de la façon suivante, depuis l'abaissement considérable des prix du chlorure de potassium. Les eaux à 35° sont évaporées, sur des tables cimentées, jusqu'à 37° et donnent le sel dit *sel d'été*, contenant encore du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie, mais où presque toute la potasse est concentrée sous

1. Il faut enlever ces serpentins de temps en temps et les laver à l'eau pour dissoudre les croûtes salines qui les recouvre. Ce dépôt est une sorte de *sel mixte* que l'on fait rentrer dans la fabrication du sulfate de soude après l'avoir additionné de la quantité convenable de sel marin.

forme de sulfate double de potasse et de magnésie (kaïnite), et de chlorure double de potassium et de magnésium (carnallite).

Le sel brut d'été dissous dans l'eau chauffée à 90° ou 100° laisse cristalliser par refroidissement le sulfate double de potasse et de magnésie:

$$KO, SO^3 + MgO, SO^3 + 6\,HO.$$

De l'eau mère on extrait encore du sulfate de soude par un refroidissement artificiel à 15 ou 18°, puis, en évaporant le liquide, on retire le sel marin qui se dépose, et enfin, par une addition de chlorure de magnésium de l'opération précédente, on retire toute la potasse sous forme de carnallite que l'on dédouble facilement par un lavage à l'eau froide.

Quant à la kaïnite. qui contient les 0,55 de la potasse totale, on la dédouble partiellement par deux redissolutions à chaud et cristallisations, et on obtient un mélange de sulfate simple de potasse et de sel double contenant 80 pour 100 de sulfate de potasse et 20 de sulfate de magnésie.

BIBLIOGRAPHIE.

Pelouze et Frémy. — T. II.
Malaguti. — T. II.
Knapp, traduction Debize et Mérijot. — Chimie technologique, t. II.
Payen. — Précis de Chimie industrielle. T. I.
Wagner et Gautier. — Chimie industrielle. T. I.
Hoffmann. — Rapport sur l'exposition universelle de Londres 1865
Wurtz. — Rapport sur l'exposition universelle de Vienne 1873.
Troost. — Rapport sur l'exposition universelle de Paris 1878.

INDUSTRIE DE STASSFÜRT.

GÉNÉRALITÉS.

Nous avons vu que, dans le bassin salifère de Saxe, il existe, entre les argiles salées et le banc proprement dit de sel gemme, une formation saline consistant principalement en sels de potassium et de magnésium.

Bischof a divisé en quatre étages la région salifère.

L'étage inférieur, *région de l'anhydrite*, constitue une couche puissante de 430 mètres environ, formée de sel gemme avec des bancs d'anhydrite.

Le second étage, *région de la polyhalite*, contient 62 mètres d'un sel gemme moins pur, renfermant un peu de sels de magnésium et de potassium avec des nids de polyhalite.

Le troisième étage, *région de la kiésérite*, puissant de 56 mètres, contient, à côté des bancs de sel gemme, principalement des sulfates.

Le quatrième et dernier étage, *région de la carnallite*, puissant de 42 mètres, est formé d'un mélange de sel gemme et de sels magnésiens et potassiques.

Ces quatre étages ne sont pas nettement tranchés. Entre les mines de Prusse et d'Anhalt on constate même certaines différences sur leur position relative.

Nous ne reviendrons pas sur ce qui a été dit au sujet de l'étage inférieur et ne nous occuperons que des trois autres régions salines.

RÉGION DE LA POLYHALITE.

Polyhalite $2\,CaO, SO^3, MgO, SO^3, KO, SO^3 + 2\,HO$.

Dans cette région, on trouve la polyhalite en bandes minces de 5 à 30 millimètres, rarement de 50 millimètres, entre les bancs de sel. A Leopoldshall la polyhalite forme également des nids.

Les bandes de polyhalite ont l'air feuilletées. Généralement ce sel est amorphe, dense, gris clair ou gris blanc, et rappelle l'aspect des bandes d'anhydrite. On y observe souvent des bandes noires colorées par des matières bitumineuses. Comme l'anhydrite, la polyhalite découpe le sel gemme en couche de 5 à 10 centimètres

d'épaisseur. Les sinuosités des couches sont généralement circulaires; au delà on retrouve la direction primitive.

La cassure de la polyhalite est conchoïde : sa densité est 2,720.

Ce sel est décomposé par l'eau ; les sulfates de potasse et de magnésie se dissolvent et il reste du sulfate de chaux.

La partie inférieure des fragments est entremêlée de sel gemme.

RÉGION DE LA KIÉSÉRITE.

Kiésérite $MgO, SO^3 + HO$.

D'après Bischof il n'y a dans cet étage que 17 pour 100 de kiésérite. Le reste de la masse saline est constitué par du sel gemme, de la carnallite, du chlorure de magnésium et de l'anhydrite.

La kiésérite forme des bancs épais de 2 à 30 centimètres, emprisonnés dans le sel gemme, entremêlés avec lui, imprégnés de carnallite. On trouve aussi la kiésérite alliée à l'anhydrite.

La kiésérite est blanche, ou gris blanc, ou encore colorée en rouge par du fer spéculaire. Elle a une structure grenue, compacte, paraît cristalline au microscope et a un poids spécifique de 2,517. Transparente dans son gisement, elle devient opaque à l'air, et attire l'humidité même à l'intérieur de la mine. Elle paraît alors s'effleurir, et tombe en déliquescence. En présence de peu d'eau elle durcit; avec beaucoup d'eau elle se transforme en sulfate de magnésie à 6 équivalents d'eau.

RÉGION DE LA CARNALLITE.

Au lieu d'être caractérisée comme les trois précédentes par une espèce spéciale, la quatrième région contient plusieurs minéraux utiles. On y rencontre encore du sel gemme et de la kiésérite, mais l'élément principal est la carnallite, qui forme des couches bigarrées plus ou moins puissantes, assez bien délimitées.

La kiésérite qu'on y trouve est d'un gris blanchâtre. Le sel gemme est coloré en gris foncé par des matières bitumineuses, il est rarement incolore.

Les différents minéraux entrent dans cette formation dans le rapport suivant :

	Puits Prussien.		Puits d'Anhalt.
Carnallite	55,	55 — 60	60
Sel gemme	25,	25 — 30	20
Kiésérite	16,	12 — 15	17
Chlorure de magnésium	4,	»	»
Sable et argile	»	8	1
Anhydrite	»	»	2
	Bischof.	Michel.	G. Krause.

Carnallite $KCl, MgCl + 6HO$.

La carnallite est rarement incolore ou blanche et d'aspect gras; d'habitude elle

est colorée depuis le rose jusqu'au rouge brun par du fer spéculaire; parfois elle est grise, et mélangée avec de la carnallite rouge, rarement jaune.

La carnallite incolore se rencontre au toit en agrégations à gros grains. La rouge est cristalline. La cassure est conchoïde, la densité 1,618. On trouve aussi çà et là de la carnallite d'un blanc de lait. Ce sel est déliquescent et laisse un résidu de chlorure de potassium. Par contre, on trouve dans les eaux des puits des galeries abandonnées, de beaux cristaux de carnallite formés comme produit secondaire.

La carnallite est mélangée d'oxyde de fer, de matières terreuses, de chlorures de calcium et de sodium, de sulfate de chaux. Reichardt y a trouvé également de l'anhydrite, du soufre, de la silice et des matières organiques.

Sylvine KCl.

On distingue la sylvine compacte et la sylvine cristallisée. La première se trouve dans le sel dit bigarré [1] du puits d'Anhalt, en lits dans la kiésérite, entre le sel gemme et la carnallite. A Stassfürt on trouve à la même place la sylvine cristallisée.

La sylvine compacte de Léopoldshall est blanche, d'un aspect porcelanique, et assez pure, celle de Stassfürt est blanc bleuâtre. La sylvine est d'un goût amer. Elle est régulièrement clivable.

On la trouve rarement à l'état de cristaux isolés. Elle se rencontre par nids ou en géodes parfois recouvertes de beaux cristaux cubiques à angles tronqués. On considère ce corps comme formé de premier jet. Il y en a cependant de formation secondaire, sous forme de stalactites et de grappes dans les parties abandonnées des mines.

Tachydrite CaCl, 2 Mg Cl + 12 HO.

Ce minéral assez rare est très déliquescent. On le trouve en couches de 5 à 10 centimètres d'épaisseur, au milieu de la carnallite et de la kiésérite directement dans les salbandes supérieures. Il a une couleur jaunâtre ou rouge orangé, un aspect savonneux : à l'état frais il est transparent, mais il attire rapidement l'humidité, devient mat et tombe en déliquescence. Il a une structure cristalline clivable suivant deux directions. Son poids spécifique est 1,671. Il se dissout avec dégagement de chaleur.

Stassfürtite-Boracite MgCl, 2 (5 MgO, 4 BoO^3).

Ce sel porte le premier nom quand il est compact, et le second quand il est cristallisé.

La stassfürtite se trouve en nids dans la couche absolument supérieure, elle se présente aussi en petite bandes et en géodes avec la sylvine. On la trouve aussi dans la carnallite en rognons sphériques, atteignant jusqu'à la grosseur de la tête. Ce sel est blanc comme la craie, jaunâtre, gris, vert ou brun, souvent imprégné de carnallite et de kiésérite; on trouve parfois aussi, au centre des rognons, des couches sphériques ou des écailles de tachydrite et de carnallite. A cause de sa teneur en chlorure de magnésium, la stassfürtite devient facilement humide, et on voit à la

1. Ce sel bigarré ou *hartsalz* a une couleur rouge brique, et se rencontre dans les couches de carnallite, sans contenir de ce corps. Il consiste principalement en un mélange de kiésérite et de gemme contenant 18 à 20 0/0 de chlorure de potassium. Il est très peu soluble.

loupe les petits morceaux entourés d'eau : toutefois elle est insoluble dans l'eau pure : elle se dissout en présence des acides. Elle forme de petits prismes, sa cassure est plane ou en éclats, sa densité est 2,91.

La boracite cristallise en cubes ou tétraèdres du système régulier. Sa densité est 2,95. Elle se rencontre dans la stassfürtite et la carnallite. Bischof a trouvé une variété ferrugineuse ayant pour formule

$$3\,MgO, 4\,BoO^3, 3\,FeO, 4\,BoO^3, MgCl.$$

Kaïnite $KO, SO^3, MgO, SO^3, MgCl + 6HO.$

Ce sel se trouve en nids au-dessus de la carnallite. Il est généralement finement grenu, gris, rarement jaune ou blanc. La variété grise montre une cristallisation confuse, les autres sont homogènes. Le poids spécifique varie de 2,138 à 2,154.

A Stassfürt, ce sel se trouve si divisé qu'on ne peut l'exploiter ; on l'extrait à Leopoldshall.

On trouve fréquemment dans la kaïnite des cristaux de gypse, de l'anhydrite et du quartz. En présence de l'eau, la kaïnite se dédouble en sulfate de magnésie $MgO, SO^3 + 7\,HO$, chlorure de sodium, chlorure de potassium, chlorure de magnésium et un sulfate double $KO, SO^3, MgO, SO^3 + 6\,HO$. Le sulfate double cristallise d'abord et peut être séparé ainsi.

Reichardtite $MgO, SO^3 + 7\,HO.$

Ce sel forme au toit une couche de 2 à 3 centimètres. Il est gris, compacte, transparent ou translucide, cristallin, parfois feuilleté, parfois grenu : sa cassure est conchoïde, il se clive facilement. Son poids spécifique est 1,70.

La reichardtite est un produit de premier jet.

Schonite $KO, SO^3, MgO, SO^3 + 6\,HO.$

Ce sel, découvert il y a quinze ans environ, n'a plus été retrouvé. On le trouvait immédiatement sur la kaïnite, où il formait une croûte. Il devait être une formation secondaire provenant de l'action de l'eau sur la kaïnite.

Astrakanite $NaO, SO^3, MgO, SO^3 + 4\,HO.$

Ce sel, qu'on n'a trouvé qu'à Leopoldshall, forme des couches de 20 à 30 centimètres : on la trouve à l'état cristallin ou à l'état amorphe. Il est gris clair et a une structure feuilletée. Les cristaux sont clairs comme de l'eau, brillants, ils reposent sur l'astrakanite amorphe ou sur la carnallite. Ils appartiennent au système monoclinique.

Espèces secondaires.

Soufre. — Ce corps se trouve à l'état natif sur les couches d'anhydrite, et sur le sel gemme de la région de l'anhydrite. Il forme des mouches de 2 à 3 centimètres de diamètre, parfois plus petites, quelquefois presque microscopiques. Reichardt a dosé jusqu'à 2,5 p. 100 de soufre dans la polyhalite. On le trouve aussi dans la carnallite à l'état très divisé.

Hydroboracite. — $CaO, MgO, 2\,BoO^3 + 6HO$. Elle se trouve très divisée à Stassfürt

dans une partie de l'exploitation de sel gemme dans le voisinage de la région de la polyhalite. Il paraît qu'on n'en trouve plus.

Brome. — Ce corps n'existe qu'en très petite quantité, cependant on peut l'extraire industriellement. Il existe à l'état de bromure de magnésium dans la carnallite, la tachydrite, la stassfurtite et la kaïnite.

Thallium.—Cœsium.— Rubidium. — Le premier corps existe dans la carnallite, les deux autres dans la carnallite et la sylvine.

Fer spéculaire.—Pyrite de fer.— Pyrite magnétique. — Le premier corps se trouve dans tous les étages. Les autres reposent sur l'anhydrite, le kiésérite, le sel gemme et la polyhalite.

Cristal de roche. — Ce corps a été découvert récemment dans les résidus du lessivage de la carnallite. On a découvert également des phosphates dans ces résidus et dans la stassfurtite.

Matières organiques. — Enfin on reconnaît partout la présence de matières organiques. Si on met de la carnallite ou de la kaïnite dans l'eau, les sels minéraux se dissolvent et se séparent d'une sorte de squelette ayant en petit la forme d'un arbre dépouillé de ses feuilles. D'après Karsten et Kind on a reconnu des restes de Sphaignes et de Cycadées dans la carnallite. Quelques filaments entrecroisés semblent appartenir au genre Hygrococcis. On reconnaît aussi la présence de matières organiques sentant la putréfaction. Enfin dans le sel on observe des gaz qui se dégagent lors de l'abatage ou pendant la dissolution et produisent de petites détonations.

A Westeregeln, près de Stassfürt, on a observé différentes pseudomorphoses. On y a trouvé également sous les argiles salifères de la *glaubérite* CaO, SO^3, NaO, S^3O.

Proportions entre les différents sels. — Les différents sels décrits ci-dessus se trouvent dans les proportions suivantes à Stassfürt :

	Sel gemme.	Anhydrite.	Polyhalite.	Kiésérite.	Carnallite.	Tachydrite
Région de l'anhydrite (350m). ..	95,5	4,5	»	»	»	»
— de la polyhalite (62m) ...	91,5	0,66	6,65	»	»	1,51
— de la kiésérite (56m)....	65,0	2,0	»	17,0	13,0	3,0
— de la carnallite (42m)....	25,0	»	»	16,0	55,0	4,0

Si l'on envisage l'ensemble des gisements, ils se présentent dans les proportions suivantes :

Sel gemme.	85,0 %
Anhydrite	3,7
Polyhalite	0,8
Kiésérite	3,3
Carnallite.	6,2
Tachhydrite	1,0

Le tableau suivant résume les propriétés des différents sels décrits ci-dessus :

Nom du minéral.	Formule.	Composition.	Poids spécifique.	100 parties d'eau à 18°,75 dissolvent.	Synonymes.
Anhydrite	CaO, SO^3	100 sulfate de chaux	2,968	0,20	Karsténite.
Astrakanite	NaO, SO^3+ MgO, SO^3+ 4HO	42,51 sulfate de soude 35,93 sulfate de magnésie 21,56 eau	2,22		Blœdite. Simonyte.
Boracite	2(3MgO,4BoO^3) MgCl	89,39 borate de magnésie 10,61 chlorure de magnésium	2,95	très peu soluble.	
Carnallite	KCl MgCl 6HO	26.76 chlorure de potassium 34,50 chlorure de magnésium 38,74 eau	1,618	64,5	
Glaubérite	CaO,SO^3 NaO,SO^3	48,87 sulfate de chaux 51,13 sulfate de soude	2,73	décomposée par l'eau.	Brongniardite.
Hydroboracite	CaO,BoO^3 MgO.BoO^3 6HO	42.03 borate de chaux 35,37 borate de magnésie 22,60 eau	2,17	presque insoluble.	
Kaïnite	KO,SO^3 MgO,SO^3 MgCl 6HO	36.34 sulfate de potasse 25,24 sulfate de magnésie 18,95 chlorure de magnésium 19.47 eau	2,138	79.56	
Kiésérite	MgO,SO^3 HO	87,10 sulfate de magnésie 12,90 eau	2,517	40,9	Martinsite.
Polyhalite	2CaO,SO^3 MgO.SO^3 KO,SO^3 2HO	45,18 sulfate de chaux 19,93 sulfate de magnésie 28,90 sulfate de potasse 5,99 eau	2.72	décomposée par l'eau.	
Reichardtite	MgO,SO^3 7HO	48,78 sulfate de magnésie 51,22 eau	1,70	60,32	
Schönite	KO,SO^3 MgO,SO^3 6HO	43.18 sulfate de potasse 29,85 sulfate de magnésie 26,95 eau			Pikromérite.
Stassfurtite	2(3MgO 4BoO^3) MgCl	89,39 borate de magnésie 10,61 chlorure de magnésium	2,91	peu soluble.	
Sel gemme	NaCl	100 chlorure de sodium	2.200	36,2	
Sylvine	KCl	100 chlorure de potassium	2,025	34.5	Léopoldite Schätzellite Hövelite.
Tachhydrite	CaCl 2MgCl 12HO	21,50 chlorure de calcium 36.98 chlorure de magnésium 41.52 eau.	1,671	160,3	

Lorsque l'administration prussienne commença les forages de Stassfürt sur l'emplacement de sources salines, elle n'avait en vue que l'exploitation du chlorure de sodium, afin de suffire aux besoins du pays qui était obligé d'importer environ un demi-million de kilogrammes de sel chaque année.

La principauté d'Anhalt suivit bientôt l'exemple de son voisin, mais comme le pays ne pouvait absorber la production du puits, et que la Prusse, où existait encore le monopole du sel, lui interdisait de faire passer le sel sur son territoire pour le vendre en Saxe par exemple, l'exploitation se trouvait dans une situation assez précaire.

Les choses restèrent en l'état jusqu'à ce que l'on reconnût la grande valeur des

sels de déblais (*abraumsalz*) abandonnés jusque là à la bouche du puits, et dont l'extraction ne faisait que grever l'exploitation de la mine.

A Anhalt on se mit à exploiter le sel de potasse, en n'extrayant de sel gemme qu'au fur et à mesure des demandes, jusqu'à ce que le monopole eût été supprimé en Prusse. Actuellement on a beaucoup augmenté l'extraction du sel et on fait concurrence à la Prusse. A Stassfürt on développa d'emblée l'extraction du sel gemme et des sels de potasse.

Les premiers essais pour utiliser les sels de potasse de Stassfürt sont dus à l'initiative du surintendant des mines Krug von Nidda, qui reconnut avec perspicacité la valeur du gisement salin, et déploya une grande activité pour attirer de ce côté l'attention des agriculteurs et des industriels.

On s'était proposé dès l'achèvement du puits de Stassfürt en 1856, d'employer tels quels les sels de déblais comme engrais, à cause de leur richesse en potasse. Mais bientôt la pratique condamna cette tentative, car l'action nuisible des sels de magnésie était suffisante non seulement pour entraver l'influence favorable de la potasse, mais pour causer de graves dommages. Les terrains ainsi engraissés étaient « rôtis » et incapables de porter des récoltes pendant plusieurs années.

Les sels de déblais étaient l'objet de différentes études scientifiques : entre autres de la part du professeur E. Reichardt, qui consacra en 1860 un travail approfondi à l'exploitation de Stassfürt, et détermina la composition des différents minéraux qu'on y extrait. Après lui, Krug von Nidda, s'appuyant sur ses travaux, tenta, avec une persévérance inébranlable, de faire entrer les sels de potasse dans le domaine industriel, et fit expédier par l'administration royale des mines, dans les diverses usines prussiennes de produits chimiques, des échantillons, avec la recommandation de faire des essais pratiques pour l'utilisation des sels de potasse.

A la suite de ces tentatives, il se fonda un grand nombre d'établissements pour le traitement des sels de déblais, si bien qu'on a pu dire que Stassfürt était devenu le pivot de l'industrie chimique allemande.

COMPOSITION DES SELS DE DÉBLAIS.

Carnallite. Les sels de déblais riches en potasse sont séparés lors de leur extraction, par un triage grossier à la main, de la plus grande partie du sel marin. Les sels d'Anhalt sont supérieurs à ceux de Stassfürt à cause de leur plus grande richesse en potasse.

Dans les deux exploitations on trie les sels au moment de l'extraction, et on rejette de côté les morceaux pauvres désignés sous le nom de *sels de potasse de rebut* (*Kaliumabfallsalz*); ces morceaux sont vendus ou employés à remblayer les galeries abandonnées. Leur composition moyenne est

Carnallite.	16,0
Sel gemme	75,0
Kiésérite	7,5
Sable et argile	1,0
Anhydrite.	0,5

Le sel de potasse est presque tout entier pris au puits par les usines qui le traitent en vue d'en extraire le chlorure de potassium, et obtiennent différents autres produits des résidus. En outre une petite partie du sel de potasse est directement ou après calcination employée en agriculture, toutefois sa vente a beaucoup diminué depuis l'introduction des engrais artificiels. Le sel de déblais calciné contient jusqu'à 21 pour 100 de chlorure de potassium, il retient encore 5 à 10 pour 100 d'eau.

Les sels de potasse sont payés d'après leur richesse. Le prix est basé sur une richesse normale de 16 pour 100 (soit 60 pour 100 de carnallite) : en dessus comme en dessous, chaque unité est comptée pour 10 pf., par exemple. Les sels contiennent d'habitude de 14 à 18 pour 100 de chlorure de potassium.

Stassfürt débite moins de sels de potasse, et plus de sels de rebut que Leopoldshall.

Kaïnite. — La kaïnite n'est pas exploitable à Stassfürt. On l'extrait à Leopoldshall. Voici la composition de trois échantillons calcinés :

				Théorie
Sulfate de potasse	22,64	23,88	24,04	36,24
— magnésie	12,40	11,05	11,50	25,24
— chaux	2,46	2,06	1,97	»
Chlorure de magnésium	12,81	15,05	15,59	18,95
— sodium	40,87	37,48	42,08	»
Matières insolubles	0,95	2,01	1,75	»
Eau	7,87	8,49	5,07	19,47

On garantit généralement 56 à 58 pour 100 de sel double soit, 24 pour 100 de sulfate de potasse.

La kaïnite s'emploie surtout dans la fabrication des engrais. On a aussi essayé de l'employer à la fabrication du sulfate de potasse, mais sans grand succès.

Kiesérite. — La kiesérite est livrée avec les sels de carnallite. On ne la trie que si on en demande.

La kiesérite brute a pour composition :

Sulfate de magnésie	62,42
— Sulfate de chaux	2,68
Chlorure de potassium	1,50
— magnésium	1,95
Eau	23,57
Insoluble	788

Cette teneur en sulfate de magnésie oscille entre 55 et 65 pour 100. La calcination fait dégager 15 pour 100 d'eau. La kiesérite sert à la fabrication du sulfate de potasse, il en entre aussi dans les sels pour engrais, quand on les demande riches en sels de magnésie.

Ce minéral est un résidu de la fabrication du chlorure de potassium ; il en sera plusieurs fois question dans la suite.

Hartsalz ou sel bigarré. — Ce sel n'est employé que dans les engrais. Son peu de solubilité empêche d'en extraire facilement le chlorure de potassium : il n'est exploité qu'à Leopoldshall ; il a pour composition :

Sylvine.	18 — 20	pour 100
Kiésérite	40 — 50	—
Sel gemme. . .	30 — 40	—
Eau	5 — 8	—

Stassfürtite. — A Stassfürt et à Leopoldshall on soumet ce sel à un lavage pour en séparer la majeure partie de la carnallite, la kiésérite et le sel gemme, qui forment parfois jusqu'à 50 pour 100 du mélange.

On la trie également aux usines dans les produits potassiques, et on en retire plus qu'aux mines. La stassfürtite a pour composition :

	Non lavée	Lavée	Pure
Acide borique.	52,59	54,28	62,57
Magnésie.	25,15	23,41	26,82
Chlorure de magnésium.	12,14	11,20	10,61
— potassium .	3,46	2,59	»
— sodium. . .	1,28	0,55	»
Sulfate de magnésie . .	0,87	0,45	»
Sesquioxyde de fer. . .	0,71	0,50	»
Eau.	6,02	7,04	»

La stassfürtite, insoluble dans l'eau pure, se dissout un peu et se décompose partiellement en présence des sels. La chaleur la fait fondre, et décompose incomplétement le chlorure de magnésium.

Elle est employée à la fabrication de l'acide borique et du borax.

FABRICATION DU CHLORURE DE POTASSIUM.

Principes de la fabrication. — On emploie, pour fabriquer le chlorure de potassium, la carnallite, qui ne titre environ que 14 — 18 de ce sel. On le sépare par des dissolutions et des cristallisations.

L'opération repose sur ce que la carnallite est plus soluble dans l'eau que la kiésérite et le sel gemme. La séparation est encore plus nette lorsqu'on emploie une quantité relativement faible d'eau chaude. L'eau détermine une décomposition de la carnallite, et la dissolution laisse cristalliser en refroidissant d'abord du chlorure de potassium principalement, puis du chlorure de sodium avec un peu de chlorure de magnésium.

En concentrant ensuite les premières eaux mères, on sépare une grande partie du chlorure de sodium resté en dissolution et du sulfate double de potassium et de magnésium. La liqueur évaporée fournit alors par cristallisation soit du chlorure de potassium, soit, en présence d'un grand excès de chlorure de magnésium, de la carnallite artificielle (KCl, MgCl, 6HO). Dans le premier cas, l'eau mère est encore concentrée, et il s'en sépare de la carnallite qui, traitée par l'eau comme la carnallite naturelle fournit un chlorure de potassium très pur. La dernière eau mère ne contient plus que 1 à 2 pour 100 de chlorure de potassium, en présence d'une grande quantité de chlorure de magnésium.

Tel est en quelques mots le principe de la fabrication adoptée, avec quelques légères modifications de détail, dans les usines de Stassfürt et de Leopoldshall. On obtient ainsi les produits suivants :

(*a*) Un résidu des chaudières de dissolution, essentiellement composé de kiésérite et de sel gemme qu'on utilise à la fabrication du sulfate de magnésie, du sulfate de soude, et à l'extraction de l'acide borique, enfin au lavage de la kiésérite.

(*b*) Le chlorure de potassium de premier jet titrant environ 80 — 85 pour 100, et versé en cet état dans le commerce, ou transformé par la kiésérite en sulfate de potasse.

(*c*) Les sels déposés pendant la concentration de la première eau mère, employés à la fabrication des engrais.

(*d*) Le chlorure de potassium de la carnallite artificielle titrant jusqu'à 90 — 98 pour 100.

(*e*) La dernière eau mère employée à l'extraction du chlorure de magnésium et du brome. On n'en utilise qu'une très faible partie.

On arrive ainsi à retirer d'une carnallite titrant 16 pour 100 en moyenne 8 à 11,5 pour 100, soit au maximum 66 pour 100 du chlorure de potassium. Le surplus reste dans les produits secondaires et les résidus savoir : 2 à 3 pour 100 dans les résidus de lessivage et de clarification, 2 à 5 dans les sels séparés par évaporation, sous forme de sulfate de potasse et 1 dans les dernières eaux mères.

Lixiviation de la carnallite. — Bien qu'au sortir de la mine les sels bruts contiennent une assez forte proportion de morceaux non potassiques, principalement de la kiésérite, on ne fait pas de triage dans les usines ; la perte de temps et la main-d'œuvre ne seraient pas compensées par le profit réalité : on ne fait que rechercher les fragments de stassfürtite.

Les plus gros blocs sont concassés. Autrefois ce travail se faisait à la main avec des marteaux ; maintenant on emploie le concasseur de Blake.

Pendant quelques années, on chercha dans l'usine de Vorster et Grüneberg à opérer un enrichissement mécanique des sels de potasse pour séparer la carnallite de la kiésérite et du sel gemme. On pulvérisait grossièrement le sel brut, puis on le tamisait de façon à tirer les différentes grosseurs de grains, et ensuite on séparait les trois sels dans des appareils analogues à ceux de Siever qui servent à nettoyer la houille dans les fabriques de coke : le liquide employé était une solution saturée de chlorure de magnésium. La carnallite se trouvait réunie dans la couche supérieure, le sel marin au milieu, la kiésérite au fond. Malgré l'avantage d'opérer sur de la carnalite presque pure, ce procédé a été abandonné depuis longtemps.

Les sels sont chargés dans des chaudières de lixiviation en fonte ou en tôle situées sur un massif élevé. Les nouvelles installations comptent des chaudières cylindriques ou coniques ayant une hauteur de 3 à 4 mètres, et un diamètre de 1,5 à 2 mètres. Ces chaudières sont munies d'une enveloppe de bois contre le refroidissement (fig. 200). Le sel est retenu par un faux fond *a* percé de trous de 1 centimètre de diamètre, distants de 2 à 3 centimètres. Chaque charge se compose de 3 à 5000 kil. de sel. On fait arriver dans la cuve, par des tuyaux non représentés sur la figure, environ les 3/4 de son poids d'eaux chargées de chlorure de magné-

sium : eaux mères, eaux de second lavage, eaux de digestion, eaux de filtrations, dernières eaux mères. Ces liquides sont envoyés chauds. Cela fait, on envoie par le tube *b* uni un jet de vapeur sous le faux fond de façon à produire la dissolution.

La figure 201 représente en coupe un autre appareil de lixiviation proposé par Leisler et Townsend et employé dans la fabrique Douglas. On y traite sous pression la carnallite moulue. Les chaudières sont pourvues d'un couvercle hermétique, muni

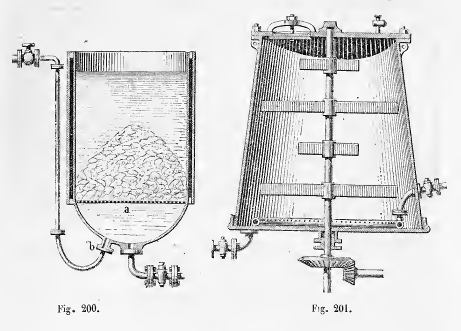


Fig. 200. Fig. 201.

d'un robinet de décharge pour la vapeur en excès. Le sel est tenu en mouvement pendant trois heures par des palettes montées sur un arbre vertical. La vapeur à 120 degrés arrive par un serpentin horizontal percé de trous. La vidange se fait sous pression par le tuyau *c* muni d'un robinet. On arrive avec cette disposition à obtenir un épuisement plus parfait, mais on dissout plus de sels étrangers.

Dans le premier type, on verse d'abord les liqueurs mères marquant de 25 à 30 degrés B, de façon à remplir environ la moitié des cuves. Lorsque l'introduction de vapeur a porté la température à 110 degrés, on commence à verser le sel et on l'agite dans le mélange, puis on supprime la vapeur, et on abandonne la cuve à elle-même pendant une à trois heures pour donner à la dissolution le temps de se clarifier. Elle marque alors de 31 à 33 degrés B. Une fois la vapeur arrêtée, le refroidissement fait retomber l'aréomètre de 33 à 31 degrés B. Le dépôt est recouvert d'une petite croûte.

Les liqueurs sont envoyées dans des bacs de décantation ou de clarification où elles s'éclaircissent, et sont de là dirigées sur les cristallisoirs.

Le résidu est de nouveau lessivé pour en retirer du chlorure de potassium, mais on ne mélange pas les liqueurs aux premières et on ne les utilise que pour le lessivage des sels bruts. On n'en pourrait plus extraire de chlorure de potassium, mais du chlorure de sodium contenant 5 à 10 pour 100 de chlorure de potassium.

Le résidu ne contient plus que 2 à 5 pour 100 de chlorure de potassium, on l'extrait alors des chaudières. S'il doit servir à l'extraction de la kiésérite on l'emploi de suite; pour la fabrication du sulfate de soude, on le laisse en tas plusieurs années.

Le tableau suivant indique la composition des liqueurs et des résidus provenant des opérations du lessivage.

	1e eau de lessivage — 30° — 33°B — 104°—110°C		Eau de second lavage 31° — 32° B — 100° C.			Dépôt des eaux de premier lavage.	Dépôt des eaux de second lavage.	Résidu séché à l'air.		
Chlorure de potassium....	11,50	12,07	7,46	6,99	5,64	4,36	3,47	5,08	8,09	6,86
— de sodium......	4,92	2,59	11,01	14,88	16,02	37,51	47,63	50,07	43,94	45,80
— de magnésiun...	20,01	21,05	11,86	7,02	7,30	5,13	4,61	2,59	4,40	3,50
Sulfate de magnésie......	2,44	2,45	6,11	6,70	5,13	9,34	4,34	29,65	30,96	29.46
Eau	61,13	61,84	63,56	64,41	65,91	30,54	26,81	4.11	6,76	5,87
Sulfate de chaux .... Matières insolubles.......	»	»	»	»	»	13,12	13,14	8,50	5,85	8,51

Les dépôts des bassins de clarification sont tamisés, séchés et employés à la fabrication des engrais.

Cristallisation et lavage du premier produit. — Les dissolutions sont laissées dans les cristallisoirs pendant 2 ou 3 jours, suivant la température extérieure, jusqu'à ce qu'elles soient descendues jusqu'à 20 — 30 degrés C.

Le tableau suivant indique, d'après Becker, comment se fait la séparation des sels par cristallisation pendant le refroidissement. La liqueur mère sur laquelle on a opéré avait pour composition :

Chlorure de potassium	9,96
— de sodium............	2,48
— de magnésium..........	19,67
Sulfate de magnésie............	4,26
Eau	63,63

La séparation se fit de la manière suivante :

Température.	KCl	NaCl	MgCl	MgO,SO^3	HO
108 — 100	3,15	92,78	0,51	0,69	3,95
100 — 90	1,35	94,84	0,78	0,69	2,24
90 — 80	1,65	95,61	0,83	0,57	2,65
80 — 70	0,86	96,64	0,58	0,43	2,25
70 — 60	3,70	92,70	0,76	0,63	2,68
60 — 50	25,16	70,56	0,12	0,72	3,04
50 — 40	72,01	23,49	0,32	0,50	3.11
40 — 30	75,75	19.07	0,87	0,42	3,76
30 — 20	74,51	21,05	0,80	0,89	2,15
20 — 10	25,77	8,62	1,42	29,46	34,62
10 — 0	11,91	7,18	3,34	36,77	40,93

Les cristallisoirs sont des bassins en fer forgé quadrangulaires, plats ou profonds, formés de plaques rivées. La fonte ne peut résister à l'échauffement brusque produit par l'introduction des liqueurs, et se fend. La longueur varie de 2 à 3 mètres, la largeur de 1 mètre à 1^{m},5 et la hauteur de 1^{m},5 à 2 mètres. Il y a des cristallisoirs encore plus grands, pouvant recevoir les liquides de plusieurs chaudières.

Les cristallisoirs plats ont l'avantage que le sel s'y dépose rapidement. mais en petits cristaux. La finesse des cristaux est favorable pour les usages ultérieurs, mais le sel est moins pur, parce que celui qui se dépose sur les parois est toujours plus riche (70 pour 100 de chlorure de potassium) que celui qui se fait sur le fond (55 pour 100 seulement). Les cristallisoirs profonds produisent plus de sels riches mais restent occupés plusieurs jours pour chaque cristallisation. C'est cette forme que l'on préfère.

Les ateliers de cristallisation sont très aérés. Mais comme on n'obtient de gros et beaux cristaux que par un refroidissement lent, il faut boucher les ouvertures par des panneaux pendant l'hiver.

Au bout de 2 ou 3 jours, suivant la température extérieure, on vide les cristallisoirs par une bonde pratiquée au fond, et bouchée par un tampon de bois. Des rigoles conduisent les eaux mères dans de grands réservoirs maçonnés, d'où on les reprend pour les concentrer de nouveau et pour les envoyer aux chaudières de lessivage.

On recueille le chlorure de potassium produit, et on laisse sécher en tas.

Les premières eaux mères et les sels non lavés ont la composition suivante :

	Premières eaux mères. 30°,5—32°B. — 16°—31°C.			Premiers sels non lavés.		
Chlorure de potassium	6,42	5,86	4,09	57,86	56,13	54,46
— de sodium	2,06	2,87	1,74	24,75	25,42	20,64
— de magnésium	19,98	20,95	20,49	5,44	6,54	6,70
Sulfate de magnésie	3,10	2,80	2,98	1,34	1,48	1,92
Eau	68,44	67,52	70,70	10,61	10,63	16,28

Lorsque les eaux mères restent longtemps dans les réservoirs on y trouve des cristaux titrant 30 à 40 pour 100 de chlorure de potassium, et provenant soit d'une cristallisation fractionnée soit d'un entraînement de sels fins par le courant liquide.

Le premier produit n'est jamais purifié par une deuxième cristallisation mais par un lavage avec le moins possible d'eau froide.

Cette opération est faite dans des caisses en fer, quadrangulaires de 3 mètres de côté, ou dans des cuves en bois de 2 mètres de diamètre. Le fond de ces lessivoirs est percé de petits trous. On verse avec une pomme d'arrosoir de l'eau sur le sel bien tassé, de façon à le couvrir d'une couche de 5 à 10 centimètres. Autrefois on employait pour cette opération de l'eau saturée de chlorure de potassium, mais on y

a renoncé. L'eau séjourne sur le sel une à deux heures, puis on fait couler la dissolution dans un bassin maçonné, et l'on recommence un nouveau traitement. On laisse ensuite le sel se ressuyer le plus longtemps possible, et enfin on le calcine. Quand le chlorure de potassium a ainsi été lavé deux fois, il titre une fois sec de 85 à 90 pour 100; mélangé avec du chlorure lavé une seule fois, il titre 80 à 85 pour 100.

On préfère faire le lavage dans de grandes cuves, parce que l'abaissement de température obtenu par la dissolution d'une partie du sel persiste plus longtemps. La purification du chlorure de potassium par lavage repose sur ce que ce sel est beaucoup moins soluble à froid qu'à chaud, tandis que la solubilité du chlorure de sodium est restée presque la même. La température de la dissolution peut descendre jusqu'à — 1 degré, celle de l'air étant de 18 degrés.

La composition du sel après lavage et des eaux de lavage est indiquée par le tableau suivant:

	SEL								EAU DE LAVAGE.			
	Humide.				Calculé comme sec.				Telle quelle.		Résidu salin desséché.	
	Avant lavage.	1er lavage.	2e lavage.	Calciné.	Avant lavage.	1er lavage.	2e lavage.	Calciné.	1er lavage. 28°,5B.20°C	2e lavage. 27°,5B.21°C	1er lavage.	2e lavage.
Chlorure de potassium.	58,24	62,82	80,61	85,51	67,52	75,65	88,31	87,81	7,59	8,90	25,47	30,98
— de sodium....	21,80	18,42	9,97	11,21	25,27	22,18	10,92	11,50	9,07	13,10	30,44	45,61
— de magnésium	4,75	1,10	0,04	0,04	5,50	1,52	0,04	0,03	11,28	5,62	37,86	19,56
Sulfate de magnésie.....	1,46	0,70	0,66	0,66	1,69	0,84	0,72	0,64	1,85	1,10	6,21	3,85
Eau..................	13,75	16,96	8,72	2,62	»	»	»	»	70,21	71,28	»	»

Ainsi le premier lavage enlève 1/8 du chlorure de potassium, contre environ la moitié du chlorure de sodium; le deuxième lavage, 1/7 du chlorure de potassium et les 2/3 du chlorure de sodium.

On réunit les eaux de lavage et on les emploie au lessivage du sel brut.

Concentration des eaux mères. — Les eaux mères à concentrer sont versées dans des chaudières de tôle dont le nombre varie avec l'importance de l'usine. Les figures 202 et 203 représentent deux types de chaudières. Les chaudières du premier type sont le plus répandues (type en dos d'âne). Elles ont d'habitude 8 mètres de long sur $1^m,8$ de profondeur, leur largeur en haut est de $2^m,50$. La maçonnerie qui entoure les chaudières est analogue à celle des générateurs à vapeur. On chauffe directement par un foyer. Les gaz de la combustion parcourent d'abord le carneau *a*, puis se partagent entre les deux carneaux latéraux *b* et *c*, et se rendent ensuite par le carneau *d* à la cheminée, après avoir traversé un registre régulateur du tirage.

En employant une batterie de cinq chaudières on utilise très convenablement la chaleur. Les chaudières en dos d'âne sont préférées aux autres pour diverses raisons dont la principale est que les réparations sont moins coûteuses et plus faciles. Par contre, elles exigent une consommation de houille un peu plus grande que les chaudières à foyer intérieur.

La première eau mère qu'on envoie aux chaudières de concentration n'était autrefois que peu rapprochée pour fournir encore une petite quantité de chlorure de

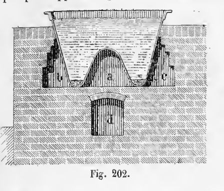


Fig. 202.

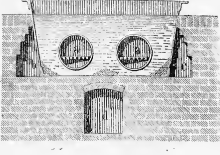


Fig. 203.

potassium. Maintenant on la concentre jusqu'à 35°,5 B. en été, jusqu'à 35° B. en hiver. Les sels qui se déposent n'ont pas besoin d'être remués, comme on le disait autrefois, ils ne brûlent pas et collent d'autant moins que le feu est plus vif.

Dès que la liqueur s'est un peu évaporée, on remplit de nouveau la chaudière, de façon à ce que la solution affleure toujours le bord.

L'évaporation produit un double résultat. On concentre les eaux mères et on les débarrasse de sel marin et de sulfate de magnésie.

Arrivé au degré voulu, le contenu des chaudières retourne par des siphons aux cristallisoirs, après avoir traversé un bassin de dépôt. Les sels précipités sont recueillis dans ce bassin et dans la chaudière, sous forme de cristaux d'un blanc sale. On les désigne par le nom de sel pêché ou de sel de dépôt (*Bühnensalz*); ils forment environ 5 pour 100 de la liqueur employée.

Le bühnensalz est formé de chlorures de potassium, de sodium et de magnésium, de sulfate double de potasse et de magnésie, et de sulfate de magnésie. Le sulfate double est d'autant plus abondant qu'il y a plus de kiésérite dans le sel brut. Le bühnensalz a la composition suivante :

Sulfate de potasse.	12,18	13,69	14,19
— de magnésie	»	9,08	9,58
Chlorure de potassium	5,92	»	»
— de sodium	52,89	49,05	49,05
— de magnésium.	9,98	12,94	12,91
Matières insolubles	5,84	4,15	4,18
Eau	17,19	11,09	10,09

La proportion de sulfate de potasse varie de 10 à 20 pour 100 : elle atteint en moyenne 15 pour 100.

Le bühnensalz est réuni au fond de la chaudière; on le met en tas à s'égoutter au-dessus des chaudières, on le sèche et on le calcine : il entre dans la composition des engrais. Il est en effet difficile de le purifier pour en extraire le sel marin.

Cristallisation de la carnallite artificielle et extraction du second produit. — Les eaux mères ainsi concentrées restent pendant trois jours dans les cristallisoirs. A

cause de leur forte teneur en chlorure de magnésium, elles donnent de la carnallite artificielle, appelée par les ouvriers *sel double*. Ce sel double est mis à sécher en tas et ensuite dissous.

Les chiffres suivants montrent le rôle du chlorure de magnésium employé en excès en présence des sels bruts de potasse. Le chlorure de potassium devient plus soluble à chaud que dans l'eau, le chlorure de sodium beaucoup moins, et par le refroidissement il se précipite de la carnallite artificielle, ne laissant que des traces de chlorure de potassium dans l'eau mère refroidie.

Prenons une eau mère finale contenant 29 pour 100 de chlorure de magnésium et 0,8 de chlorure de potassium.

Une solution saturée à 110° de 15 parties de sel brut dans 100 d'eau mère marque 34°,5 B. et ne dépose que du sel double.

Une solution de 10 parties de sel dans 100 d'eau mère marque 34° B. et donne 17 parties de sel double contenant 19,8 pour 100 de chlorure de potassium; il reste 80 parties d'eau mère retenant 17 pour 100 de chlorure de potassium et 6 parties de résidu contenant 4,6 pour 100 de chlorure de potassium.

Une solution de 5 parties de sel brut dans 100 d'eau mère marque 33°,5 B. et donne 10,3 parties de sel double, contenant 21,4 pour 100, 86 d'eau mère contenant 1,83 pour 100 et 1,1 de résidu contenant 2,6 pour 100 de chlorure de potassium.

Avec 66,6 parties d'eau mère, 33,3 d'eau et 40 parties de sel brut, on a une solution à 33° B. donnant 15,6 parties de sel marin avec un peu de chlorure de potassium, 22 sel double avec 28,2 pour 100 de chlorure de potassium, 77,4 parties d'eau mère avec 4,25 p. 100 et 18,8 de résidu avec 5,1 pour 100 de chlorure de potassium.

Voici la composition du sel double obtenu des eaux mères purifiées, ou premières eaux mères concentrées et des eaux mères finales :

	Premières eaux mères concentrées 35°-35°,5B — 100°-120°C	SEL DOUBLE [1].			Carnallite pure.	Secondes eaux mères ou eaux mères finales. 32°,5 à 33°,5B — 17° à 27°C.		
Carnallite artificielle: Chlorure de potassium	8,34	19,13	20,15	15,78	26,76	1,34	1,29	2,17
Carnallite artificielle: — de magnésium	»	24,46	25,97	20,29	34,50	»	»	»
Carnallite artificielle: Eau	»	27,70	29,17	22,84	38,74	»	»	»
Chlorure de sodium	8,85	6,34	12,34	9,34	»	0,56	0,17	0,54
— de magnésium	30,71	4,14	1,38	7,88	»	27,20	28,09	26,97
Sulfate de magnésie	2,11	1,47	3,11	2,99	»	2,61	2,14	1,95
Eau	49,99	16,56	7,88	20,88	»	68,29	68,31	68,57
Taux p. 100 de carnallite artificielle	»	71,49	75,29	58,91	»			

1. Le sel double déposé sur les parois est presque pur : les chiffres ci-dessus se rapportent au mélange du sel des parois et du sel du fond.

La carnallite artificielle n'est jamais vendue : on la redissout et on en retire un produit raffiné ou sel de second jet, très riche en chlorure de potassium.

La dissolution se fait dans des chaudières spéciales à double fond, chauffées à la vapeur, appelées chaudières à sel double.

On emploie pour la dissolution 3 parties d'eau, 1 partie d'eaux mères du second produit. Dans 24 mètres cubes de ce mélange on verse 1100 à 1300 kilogrammes de sel double et on donne la vapeur : le sel est ainsi parfaitement remué : la dissolution est opérée complètement en une heure. On laisse un peu reposer, puis on verse la liqueur dans des cristallisoirs où elle séjourne trois à quatre jours.

Pour éviter toute erreur de la part des ouvriers, on a l'habitude de faire ces dernières opérations dans un local isolé des ateliers de premier traitement.

Le sel raffiné peut par un seul lavage être amené à titrer 98 pour 100. Le seul corps étranger dont on a à se garder est le sesquioxyde de fer qui peut colorer assez fortement le sel pour devenir un gros embarras. Cette impureté provient de ce que, pendant la concentration, le chlorure de magnésium se décompose partiellement et donne de l'acide chlorhydrique libre qui attaque les cristallisoirs en fer. L'eau mère ferrugineuse laisse déposer du sesquioxyde de fer sous l'action de l'air.

	Dissolution du sel double 30°-31°B 100°-110°C		Produit raffiné non lavé.			Sel n° 1 lavé.		Première eau de lavage 24°,5B. 17°C.	Deuxième eau de lavage 27°,5B. 17°C.	Eau mère du produit raffiné 30°B. -25°-27°C.		
			1	2	3	Après le 1er lavage.	Après le 2e lavage.					
Chlorure de potassium..	13,21	12,32	74,41	68,11	66,45	87,65	92,12	7,81	13,49	4,41	5,43	5,49
— de sodium.....	1,52	1,64	6,34	14,98	12,14	1,09	0,02	8,51	8,54	2,61	0,71	1,71
— de magnésium.	19,64	20,45	4,72	5,93	6,19	0,90	0,02	10,99	3,89	23,10	23,84	22,31
Sulfate de magnésie	0,94	0,87	0,51	0,31	0,49	0,12	0,11	0,61	0,34	1,10	1,05	1,34
Eau................	64.89	64.72	14,02	10,67	14,73	10,24	7,73	72,28	73,94	68,78	68,99	69,15

L'eau mère est reprise pour servir au lessivage de la carnallite brute, à la dissolution du sel double et le reste est ajouté aux autres liqueurs dans les chaudières de concentration.

Dessiccation et emballage du chlorure de potassium. — Le sel lavé est abandonné dans les filtres le plus longtemps possible pour le débarrasser de l'eau mère. On le vend ensuite soit séché à l'air, soit calciné. On en vend peu sous la première forme; pour cela on l'étale sur des tables en planches, et on le retourne fréquemment pendant plusieurs jours.

Le plus souvent on calcine le chlorure de potassium ou bien on le sèche à la vapeur.

Les figures 204 et 205 représentent un four à calciner. La flamme produite par une grille à gradins traverse le four et lèche le sel étalé sur une sole en briques réfractaires. L'autel est assez élevé pour éviter un trop grand entraînement de cendres. Le sel est étalé en couche de 25 à 30 centimètres. Trois portes de travail servent au brassage pour exposer toutes les parties du sel à l'action des gaz chauds. Si le brassage n'est pas bien fait, la couche supérieure peut fondre, tandis que la couche inférieure reste humide. Les outils employés à ce travail sont une spatule, un rabot et un râteau à dents écartées.

On calcine 350 kilogrammes de sel par heure dans un four de 7^m,50 de long sur 2^m,50 de large. Le sel sec est passé à un crible dont les mailles ont 8 à 10 millimètres.

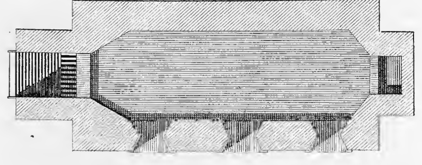


Fig. 204.

La figure 206 représente un type plus récent de séchoirs, où le sel est remué mécaniquement sur une plaque de fer à rebords chauffée par un tuyau de vapeur.

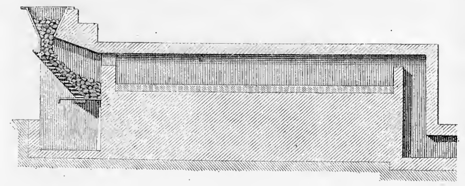


Fig. 205.

Les deux bras de l'agitateur portent des râteaux et des racloirs ; un rouleau écrase les parties agglomérées et régularise la surface.

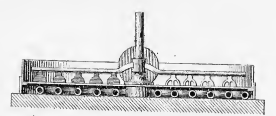


Fig. 206.

Sur une plaque de 2 mètres de diamètre, on dessèche 50 à 60 kilogrammes de sel à l'heure. Le sel desséché est enlevé par une porte pratiquée dans l'entourage du plateau et mis en sacs.

Il faut nettoyer, toutes les douze heures, la plaque des morceaux de chlorure de potassium qui y sont collés.

Le sel fourni par ces séchoirs est plus blanc et plus fin que celui des fours à calciner : il est plus dense, et demande par suite moins de frais d'emballage. Un inconvénient assez sérieux provient de la formation des croûtes qu'on ne peut utiliser que pour la fabrication des engrais. Ces croûtes atteignent jusqu'à 2,5 à 3 pour 100 du produit total.

Le sel calciné ne retient plus que 1 à 2 pour 100 d'humidité, il a pour composition :

Chlorure de potassium . . .	82,51	86,41	87,41	92,45	93,54	98,41
— de sodium	14,21	12,05	10,81	4,76	4,51	0,25
— de magnésium . .	0,11	0,40	0,03	0,18	»	0,05
Sulfate de magnésie	0,68	0,21	0,40	0,40	0,20	0,10
Eau	2,49	0,93	1,35	2,25	1,75	1,19

Le chlorure de magnésium qui reste dans le produit raffiné atteint rarement 1 p. 100. On attache une grande importance à obtenir ce résultat, parce que la magnésie est très nuisible pour certaines applications, par exemple pour la fabrication de la potasse.

Le chlorure de potassium de bonne qualité est léger, a un goût piquant et détermine un fort abaissement de température quand on le dissout dans l'eau : il est presque transparent, tandis que le chlorure de sodium qui y est mélangé a l'aspect de la porcelaine.

Autrefois le chlorure de potassium était expédié en barils. Maintenant on n'emploie guère que des sacs de 90 à 100 kilogrammes. Parfois on fait les expéditions en vrac.

KIÉSÉRITE.

La kiésérite est employée pour la préparation du sulfate de magnésie et pour la conversion du chlorure de potassium en sulfate. On en exporte de grandes quantités en Angleterre et en Amérique.

Pour obtenir la kiésérite pure, on emploie presque exclusivement les résidus du lessivage de la carnallite. On les traite encore chauds aussitôt qu'ils sont extraits des cuves de lessivage, afin que la kiésérite n'ait pas le temps d'absorber d'eau par un long séjour au contact de l'air et de former du sulfate de magnésie cristallisé qui est soluble.

Le traitement a été imaginé par Grüneberg : il repose sur ce fait que sous l'action de l'eau froide la kiésérite, qui y est insoluble, se réduit en une poudre fine, tandis que les sels étrangers se dissolvent.

Les résidus employés pour la fabrication de la kiésérite ont pour composition :

Sulfate de magnésie. . . ;	26,79
— de chaux	8,46
Chlorure de potassium.	2,14
— de sodium	34,25
— de magnésium.	9,86
Matières insolubles	10,25
Eau	8,25

Les résidus extraits des chaudières de lessivage sont déposés dans des cuves rectangulaires A en tôle de 10 millimètres (fig. 207) dont le fond est formé par

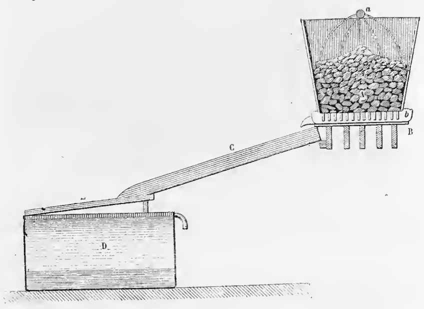


Fig. 207.

une grille *b* à barreaux espacés. La cuve repose dans un bassin plat B d'où part une rigole C aboutissant en dessus d'un réservoir maçonné ou en tôle D. Les matières arrivant par la rigole tombent sur un crible incliné E en fil de fer à mailles de 1 millimètre carré. Une disposition préférable consiste à n'avoir que des fils longitudinaux distants de 3 millimètres et reliés tous les 10 centimètres par un fil fin transversal.

Un tuyau *a* percé d'une cinquantaine de trous répand d'une façon continue de l'eau froide sur la matière. Il reste à la fin sur la grille 0,2 à 0,3 de matières non dissoutes, consistant principalement en gros morceaux de sel gemme.

La dissolution obtenue, de petites particules non dissoutes passent à travers la grille et tombent dans le bassin B, d'où elles se rendent par la rigole C sur le filtre E, qui retient les cristaux d'anhydrite, de la boracite, de la stassfurtite, de l'argile, du sel gemme, un peu de kiésérite et les impuretés mélangées mécaniquement.

La majeure partie de la kiésérite et la liqueur, qui tient en dissolution les chlorures de potassium, de sodium et de magnésium, un peu de gypse et de sulfate de magnésie, traversent le crible et tombent dans le bassin D.

La kiésérite en poudre fine et relativement lourde tombe de suite, tandis que la dissolution et les corps légers suspendus s'échappent par un trop plein *c*. Le réservoir est divisé en plusieurs compartiments. Quand l'un d'eux est plein de poudre de kiésérite, on dérange la rigole et on la fait couler dans un autre compartiment.

La boue de kiésérite est mise à ressuyer dans des bassins entourés de murs, puis moulée dans des formes de bois ou de fer, où on la comprime : puis on démoule

les pains, qui durcissent aussitôt, par suite de la formation d'un peu de sulfate de magnésie cristallisé, $MgO,SO^3HO + XMgO,SO^3 + 2HO$. Ils sont secs au bout de quelques heures. La solidification détermine un fort dégagement de chaleur. La kiésérite ainsi obtenue a pour composition :

Sulfate de magnésie.	59,90	59,40	58,64
— de chaux	8,89	2,48	5,93
— de chlorure de sodium. .	2,17	1,37	1,99
Matières insolubles	12,71	10,43	8,51
Eau	26,33	26,32	24,93

La kiésérite doit être aussi pure que possible, et surtout contenir très peu de sel marin : 5 pour 100 de ce corps la rendent friable.

L'hiver la kiésérite ne durcit pas aussi vite que pendant l'été.

On retire environ 8 à 10 pour 100 de kiésérite des résidus employés, c'est-à-dire environ les deux tiers de la kiésérite qu'ils contiennent.

Applications de la kiésérite. — La kiésérite sert à la fabrication du sulfate de potasse et du sulfate de magnésie.

On l'emploie pour charger les soies, pour confectionner des batteries électriques constantes. En agriculture, on la mêle, à l'état de poudre, aux engrais salins, quand ils doivent avoir une teneur élevée en sulfate de magnésie.

La kiésérite étant le sulfate soluble le moins coûteux, on s'en sert pour utiliser l'acide sulfurique qu'elle contient. On précipite le chlorure de baryum par la kiésérite pour obtenir du *blanc fixe*, sulfate de baryte, et du chlorure de magnésium, avec lequel on transforme le spath lourd en chlorure de baryum par la méthode de Godin et Hasenclever.

D'après Grüneberg la kiésérite additionnée de chaux ou de mortier peut être employée à la fabrication des pierres artificielles.

SULFATE DE MAGNÉSIE.

Le sulfate de magnésie est obtenu à Stassfürt par dissolution de la kiésérite dans l'eau et concentration de la liqueur.

Il faut laisser séjourner longtemps la kiésérite à l'air pour qu'elle s'hydrate et devienne plus soluble. Si l'on ne peut attendre, on calcine la kiésérite à haute température. Elle devient ainsi moins dense et plus soluble.

On fait la dissolution dans des chaudières cylindriques ouvertes par en haut, munies d'un faux fond sous lequel débouche un tuyau de vapeur. Le travail est sensiblement le même que celui qui sert à la fabrication du sulfate de soude.

La liqueur obtenue, qui marque 30 à 31° B., est éclaircie, puis versée dans des cuves de bois. Des bâtons lestés de plomb sont suspendus à des pièces transversales. Au bout de huit à quinze jours on vide les cuves, on lave les cristaux pour enlever l'eau mère, puis on expose le sel sur des claies dans des séchoirs. L'eau d'égouttage réunie aux eaux mères sert à la dissolution de nouvelles quantités de kiésérite.

La température des séchoirs doit être de 20 à 27° C., pour éviter l'efflеurissement du sulfate de magnésie. Une fois secs, les cristaux sont mis en tonneaux.

On obtient ainsi du sulfate de magnésie presque pur, qui peut être employé directement en médecine et dans l'industrie. Il n'est souillé que par un peu de fer quand on emploie des vases de ce métal pour la fabrication.

SULFATE DE SOUDE.

La fabrication du sulfate de soude à Stassfürt est copiée sur la méthode de Balard, employée dans les salins du Midi.

Les premières tentatives faites pour utiliser la kiésérite à cette fabrication remontent à l'année 1864. Le gouvernement prussien envoya une commission composée du Dr Grüneberg et de l'assesseur des mines Althaus visiter les établissements de MM. Merle et Cie, à Alais. La commission conclut que l'emploi de machines frigorifiques ne devait pas être imité à Stassfürt et qu'on ne devait utiliser que les froids de l'hiver pour la fabrication du sulfate de soude.

Le prince de Schönaïch-Carolath fit des expériences très concluantes en 1867, et son exemple décida les fabricants à créer une nouvelle branche d'industrie. MM. Vorster et Grüneberg furent les premiers à l'imiter, vinrent ensuite dans la même année Fr. Müller, Leisler et Townsend, Ziervogel et Tuchen, etc.

Voici la méthode généralement suivie :

Les ateliers de fabrication sont situés en plein air. Ils consistent en grandes chaudières de dissolution en bois, en grands cristallisoirs plats en bois et en hangars de dépôt. On emploie le bois pour éviter que le sel soit souillé de fer, ce qui empêcherait de l'employer dans les glaceries.

On laisse les résidus du lessivage de la carnallite séjourner plusieurs années en tas à l'air libre. De cette façon, la kiésérite s'hydrate et devient facilement soluble. On lessive les résidus déposés dans des caisses à agitateurs mécaniques en faisant couler dessus de l'eau chaude. On obtient ainsi une solution atteignant 30 à 40°C. et dont on règle la concentration entre 20° et 30°B. suivant la température extérieure. Quand il fait très froid, on s'arrête à 28°.

La liqueur un peu éclaircie par le repos est envoyée se dépouiller de toute matière en suspension dans de grands bassins plats en bois (réfrigérants) ayant jusqu'à 30 mètres de côté et une hauteur de $0^m,5$.

Le froid produit ensuite la cristallisation du sulfate de soude (sel de Glauber). Si la température n'est pas suffisamment basse, il se formerait du sulfate de magnésie et du sulfate double de potassium et de magnésium.

Au bout de cinq à six jours, suivant la température (2 à 3 jours à —10°C.), l'eau mère a déposé tout le sulfate de soude qu'elle peut fournir ; on l'évacue définitivement. On porte alors le sulfate de soude aux magasins.

Il faut un excès de chlorure de sodium pour faciliter la réaction. Un excès de chlorure de magnésium est nuisible.

La marche de la fabrication est indiquée par le tableau suivant :

	Matière première.	Dissolution sortant des cuves de lessivage 30°B. - 10°C.		Résidu.			Eau mère 26°.B 15°C.			Sulfate de soude brut.		
Sulfate de soude……	»	»	»	16,12	2,34	9,51	»	»	»	39,87	40,88	41,90
Sel marin…………	50 à 60	18,15	21,35	10,21	7,34	22,56	15,71	11,99	12,87	3,10	3,87	1,41
Sulfate de magnésie…	25 à 30	7,94	8,51	11,43	9,43	7,84	4,53	4,48	5,91	»	»	»
Chlorure de magnésium	2 à 5	2,01	3,01	»	»	»	6,23	10,34	8,67	1,41	0,81	1,76
Chlorure de potassium..	2 à 3	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	1.70
Sulfate de potasse….	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,45	0,21	0,44
Matières insolubles….	5 à 10	0,21	»	52,86	62,22	37,09	»	»	»	0,32	0,26	0,50
Eau………………	10 à 20	71,69	67,13	19,38	18,67	23,00	73.53	72,79	72,55	54,85	53,97	52,29

Le sulfate de soude brut est peu employé. Presque tout est purifié par dissolution et cristallisation. Ces opérations peuvent se faire pendant toute l'année.

La dissolution se fait dans des chaudières de tôle, chauffées à feu nu; pour mieux utiliser la chaleur, les carneaux à fumée se replient plusieurs fois sous la chaudière. Le liquide employé pour la dissolution consiste en trois parties d'eaux mères des opérations précédentes et une partie d'eau. Il marque 24 à 25°B. Si l'on a assez d'eaux mères, on les emploie seules, elles marquent 27°B.

Le liquide est chauffé jusqu'à 60°, puis on y projette peu à peu le sulfate de soude en agitant constamment au moyen d'un long rabot. Pour 100 mètres cubes de liquide on emploie 3400 à 3700 kilogrammes de sel suivant la température extérieure et le degré du liquide employé. Le tableau suivant peut guider dans ce travail ; il est dressé pour la température de 20° :

Degrés Baumé.	Densité.	Teneur en sulfate de soude NaO,SO^3+10HO	Degrés Baumé.	Densité.	Teneur en sulfate de soude NaO,SO^3+10HO
10 $^1/_2$B	1,079	20 p. 100	20 $^5/_8$	1,167	42,5
11 $^5/_8$	1,088	22,5	21 $^3/_4$	1,178	45
12 $^3/_4$	1,098	25	22 $^7/_8$	1,189	47,5
13 $^7/_8$	1,107	27,5	24	1,200	50
15°	1,116	30	25 $^1/_8$	1,211	52,5
16 $^1/_8$	1,126	32,5	26 $^1/_4$	1,222	55
17 $^1/_4$	1,136	35	27 $^3/_8$	1,234	57,5
18 $^3/_8$	1,146	37,5	28 $^1/_2$	1,246	60
19 $^1/_2$	1,157	40	»	»	»

Le sel est dissous en une heure. La solution est à 50°C. et marque 29 à 31°B. On la laisse refroidir jusqu'à 35° pour que la chaleur ne fasse pas fendre le bois des cristallisoirs.

Les cristallisoirs sont de grandes cuves de bois ayant 2 à 3 mètres de diamètre et une profondeur de 1^m,50.

On aide la cristallisation en suspendant dans la liqueur des tiges de bois. La cristallisation produit 80 à 90 pour 100 de sel brut en hiver, moins en été ; elle dure de dix à vingt jours ; au bout de ce temps on fait couler l'eau mère pour l'utiliser à dissoudre une nouvelle quantité de sel brut. Le sel est arrosé d'eau avec une

pomme d'arrosoir pour enlever les eaux mères qu'il retient et porté au séchoir dont la température est de 25 à 30°. Au bout de vingt-quatre heures, il est embarillé ou mis en sacs.

Dans la cristallisation du sulfate de soude, il faut éviter avec grand soin de produire aucun ébranlement dans le sein du liquide : sans cela tout le fond des cristallisoirs est occupé par des aiguilles fines, produit d'une cristallisation brusque, qu'on est obligé de retraiter pour les vendre.

Les produits du raffinage ont la composition suivante :

	Dissolution 31°B-46°C.	Dépôt.	Incrustations des Chaudières	Eaux mères 24 — 26°B 18°C.		
Sulfate de soude	26,12	60,01	59,55	20,45	20,12	15,99
— de magnésie	»	25,50	»	»	»	»
Chlorure de sodium	4,40	»	4,73	1,65	0,43	0,67
— de potassium	0,88	»	»	»	1,12	1,98
— de magnésium	1,44	5,01	»	3,02	4,54	5,74
Sulfate de potasse	»	»	2,71	»	»	»
— de chaux	0,56	26,31	31,50	»	»	»
Matières insolubles	»					
Eau	66,60	8,12	1,51	74,88	73,79	75,62

Le sel raffiné est en très beaux cristaux transparents : il est presque pur, il contient à peine 0,5 de chlorures.

Une partie du sel raffiné est transformée en sel anhydre par une calcination dans des fours à réverbère dont la sole en tôle est représentée en coupe longitudinale par la figure 208. Elle a 2 mètres de long, 1 mètre de large et $0^m,5$ de haut. L'épaisseur de la tôle est de 10 millimètres. La paroi inclinée se trouve devant les portes de travail.

Fig. 208.

La cuvette étant pleine de sel, on fait un feu doux, le sel fond et se déshydrate. Le résidu adhère fortement aux parois, il faut le détacher au ciseau.

Le sel calciné a, d'après Frank, la composition suivante :

	1re qualité.	2e qualité.
Sulfate de soude	97,00	94,00
Sulfate de chaux	1,10	1,10
Chlorure de sodium	1,60	2,50
Sesquioxyde de fer	0,04	0,07
Matières insolubles	0,30	2,20

CHLORURE DE MAGNÉSIUM.

Les dernières eaux mères de la fabrication du chlorure de potassium qui contiennent de 27 à 30 pour 100 de chlorure de magnésium et 67 à 69 pour 100 d'eau servent à la préparation du chlorure de magnésium. On les évapore jusqu'à

40°B. dans des chaudières analogues à celles qui servent dans la fabrication du chlorure de potassium, puis on les coule dans des cristallisoirs en tôle ou en pierre ; on préfère ces derniers pour que le sel ne soit pas souillé de fer.

Il reste dans les chaudières de concentration un résidu composé principalement de sulfate de magnésie, de chlorure de sodium et de chlorure de magnésium. Il faut l'enlever de suite pendant qu'il est encore à moitié fluide, car il durcit presque immédiatement, et devient difficile à détacher de la tôle.

La liqueur concentrée donne au bout de quelques jours une cristallisation abondante de chlorure de magnésium à 6 équivalents d'eau. Ce sel a peu d'usages sous cette forme.

Le plus souvent on concentre l'eau mère jusqu'à 45°B., et on la coule dans des tonneaux, où elle ne tarde pas à se prendre en masse ; le produit solidifié a l'aspect de la cire.

Enfin, on peut déshydrater partiellement le sel en le faisant fondre dans une chaudière, où on le laisse en fusion d'autant plus longtemps qu'on veut l'avoir plus riche. Le sel obtenu a la composition suivante :

	Chlorure de magnésium cristallisé.			Chlorure fondu.
Chlorure de magnésium. . . .	41,76	42,91	44,99	47,04
— de sodium.	9,14	10,51	9,87	3,57
— de potassium. . . .	0,75	1,51	0,87	0,75
Sulfate de magnésie.	0,35	0,21	0,25	0,40
Eau	48,00	44,86	44,02	48,24

La principale application du chlorure de magnésium est fondée sur sa grande hygroscopicité. On l'emploie dans les apprêts du coton pour communiquer une certaine souplesse au textile.

Il se prête bien à rendre les bois incombustibles. On l'emploie aussi à injecter les traverses de chemin de fer.

Il a été récemment utilisé à la place de la kiésérite pour la clarification et la neutralisation des jus sucrés. Une addition de chlorure de magnésium détermine la précipitation des composés organiques incristallisables et des carbonates.

Il a été employé avec succès à la préparation du chlorure de baryum, à la place des chlorures de calcium et de manganèse. Le mélange consiste alors en spath pesant, chlorure de magnésium, chaux et charbon.

Dans le Harz, il est utilisé pour les grillages chlorurants des pyrites cuivreuses.

BROME.

L'existence du brome dans les sels de déblais n'attira l'attention des industriels qu'en 1865. Aujourd'hui sa production annuelle dépasse 50 000 kilogrammes.

L'usine Frank a presque le monopole de cette fabrication.

La méthode employée est la suivante :

On se sert, comme matière première, des eaux mères finales de la fabrication du chlorure de potassium. Elles contiennent depuis 0,10 jusqu'à 0,55 de brome.

La liqueur additionnée de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique est chauffée

par la vapeur dans une cuve de grès cerclée de fer. La vapeur arrive par un tube de grès traversant le couvercle. Au bout d'un quart d'heure environ, les vapeurs rouges du brome commencent à se dégager. Elles sont dirigées par un tube de plomb dans un serpentin en grès où elles se condensent en majeure partie. Au bout du serpentin est raccordé un tube de verre qui aboutit à un flacon de Woolf de 8 litres, où le brome se réunit sous une couche d'eau.

Les vapeurs non condensées se rendent par un tuyau de plomb dans un vase en grès rempli de copeaux de fer humides, et le brome y est absorbé. L'eau bromée et le bromure de fer sont utilisés à la distillation suivante.

Comme on le sait, le brome se dégage d'abord, puis il vient du chlorure de brome et enfin du chlore pur. On interrompt la distillation avant la fin de l'opération : cependant le brome est souillé de chlore.

Le vase de Woolf est chauffé de façon à chasser le chlorure de brome, puis le brome brut, souillé par du chlore, du bromure de plomb et des matières organiques, est enlevé au moyen d'un siphon, et rectifié dans une cornue de verre tubulée chauffée au bain de sable. Les premiers produits distillés, qui contiennent le chlorure de brome, sont envoyés dans la chaudière en grès, puis on dirige les vapeurs dans un condenseur spécial où on recueille du brome pur de chlore et d'iode. Les parties non condensées sont absorbées par du fer ou de la potasse.

On fabrique également du bromure de potassium pur. Pour cela les vapeurs de brome mélangées de chlore qui se dégagent du flacon de Woolf dans la préparation du brome par la méthode de Frank sont dirigées par un tube de plomb dans un second flacon de Woolf, puis dans un tube ouvert plein de rognures de fer humides. Tout le chlore reste dans le premier flacon, tandis que le brome forme du bromure de fer, que l'on décompose ensuite par le carbonate de potasse.

On prépare encore le bromure de sodium, de magnésium et de calcium destinés à la confection d'eaux minérales artificielles.

ACIDE BORIQUE ET BORAX.

On a commencé à extraire l'acide borique et le borax de la stassfürtite à partir de 1865. Ce corps est, ainsi que nous l'avons vu, trié par les ouvriers avant la préparation du chlorure de potassium. Le minéral superficiellement nettoyé a pour composition moyenne :

Acide borique.	52,59
Magnésie	23,15
Chlorure de magnésium. .	12,14
— de potassium. . .	3,46
— de sodium. . . .	1,28
Sulfate de magnésie.. . . .	0,87
Sesquioxyde de fer. . . .	0,71
Humidité	6,02

L'eau enlève encore 8 à 12 pour 100 de sels étrangers suivant sa température.

On n'en emploie que la quantité nécessaire pour transformer le minéral pulvérisé en bouillie claire. On perd ainsi 2 à 3 pour 100 d'acide borique : le sel ressuyé et séché contient dès lors de 54 à 55 pour 100 d'acide borique.

La stassfürtite marchande est grossièrement moulue, puis on traite 105 kilogrammes de la poudre dans une chaudière de plomb par la quantité d'eau nécessaire pour mouiller la masse, sans qu'il y ait de l'eau en excès. Les chaudières reposent sur un carneau dallé en dalles réfractaires. On brasse la masse, puis, au bout d'une ou deux heures, on fait couler la solution par un trou pratiqué dans le fond de la chaudière et muni d'une crépine dont les trous n'ont qu'un millimètre, de façon à retenir la poudre.

Le liquide trouble qui coule est mis à clarifier pour éviter une perte de produits par entraînement. Une fois la matière égouttée, on l'additionne de 10 à 20 litres d'eau qu'on laisse encore couler. On bouche ensuite le tuyau, puis on verse 300 litres d'eau sur la masse, on remue bien et on ajoute 150 kilogr. d'acide chlorhydrique brut (D. 1,16). On chauffe, en ayant soin de ne pas dépasser 150°, et on remue fréquemment le mélange. Dès que la dissolution est faite, on abat le feu, on laisse reposer quelques instants la liqueur, puis, quand elle est claire, on la fait couler dans des cristallisoirs en fer ou en pierre.

Lorsque la majeure partie de l'acide borique est cristallisée, la température est descendue à 15 ou 20°. On fait alors couler l'eau mère, on presse l'acide entre des draps, on l'arrose avec un peu d'eau, on donne une nouvelle pression, puis on sèche le produit.

On concentre de nouveau les eaux mères tant qu'il se sépare de l'acide borique. Les dernières cristallisations donnent de l'acide impur que l'on redissout.

Les eaux mères finales sont concentrées à 45° pour donner du chlorure de magnésium brut.

Le borax est obtenu par les mêmes moyens que lorsqu'on part de l'acide de Toscane. On peut aussi l'obtenir de premier jet en traitant la stassfürtite par la lessive de soude : on retire ainsi de gros cristaux de borax.

On commence par enlever par un lessivage une partie des sels étrangers. L'attaque se fait dans des chaudières en fonte, disposées comme les chaudières en plomb à acide borique. On traite 105 kilogr. de stassfürtite. Une fois le lessivage terminé, on attaque le résidu avec 300 kilogr. de lessive de soude (D. 1,35 et on brasse soigneusement à courts intervalles. Au bout d'une heure on ajoute 200 litres d'eau, on mélange, on laisse un peu bouillir, puis on fait tomber le feu.

On laisse reposer la matière quelques heures dans la chaudière, puis on soutire la liqueur, et on la fait couler dans des cristallisoirs en bois, où elle met 8 à 15 jours à fournir des cristaux qui sont presque chimiquement purs.

Le résidu de l'attaque est repris par l'eau chaude, afin d'extraire ce qui reste de borax.

SULFATE DE POTASSE.

Différents procédés ont été proposés pour extraire des sels de déblais du sulfate de potasse.

Laissant de côté l'attaque du chlorure de potassium par l'acide sulfurique, méthode

qui ne rentre pas dans le cadre de l'industrie de Stassfürt, nous nous occuperons uniquement des procédés fondés sur des décompositions par dissolution et cristallisation séparées.

On a proposé de faire réagir le sulfate de soude (sel de Glauber) sur le chlorure de potassium, mais on n'a pas donné suite à cette idée à cause de la tendance qu'ont les deux sels alcalins à former un sulfate double $3KO,SO^3,NaO,SO^3$ qu'on ne peut guère utiliser que dans les verreries.

Le procédé fondé sur la réaction de la kiésérite sur le chlorure de potassium, imaginé par le docteur Grüneberg, présente plus d'intérêt :

On commence par faire réagir le chlorure de potassium sur la kiésérite en dissolution dans l'eau chaude ; on obtient un précipité de schönite et de carnallite :

$$2KCl + 2MgO,SO^3 + 12HO = KO,SO^3,MgO,SO^3,6HO + KCl,MgCl,6HO$$

Les deux sels sont séparés par cristallisation, et la schönite sert de point de départ à la préparation du sel pur.

Une série de macérations répétées avec le chlorure de potassium en solution froide décompose la schönite. Il reste du sulfate de potasse, et la dissolution est chargée de carnallite. :

$$KO,SO^3,MgO,SO^3,6HO + 2KCl = 2KO,SO^3 + KCl,MgCl,6HO$$

Dans cette opération une partie de la schönite passe en dissolution.

Les eaux mères évaporées laissent cristalliser de la carnallite, et pendant la concentration il se dépose du chlorure de potassium et de la kiésérite. Ce dépôt est lavé avec les dissolutions qui ont servi à faire macérer la schönite et l'on obtient ainsi un mélange de schönite et de chlorure de potassium qui, traité par du sulfate de magnésie, régénère de la schönite.

On peut aussi produire la schönite en partant directement de la carnallite que l'on mélange à l'état solide avec la kiésérite ou le sulfate de magnésie, et qu'on humidifie avec un peu d'eau ou de solution potassique. La réaction commence lorsque la masse est en pâte claire. On filtre le résidu, et la solution filtrée ne contient guère que du chlorure de magnésium avec peu de sels de potasse. La schönite est ensuite lavée avec peu d'eau.

Le sulfate de potasse obtenu est en poudre fine, il est toujours souillé par un peu de sels de soude.

Les frais de traitement doivent être trop élevés, car le procédé décrit ci-dessus ne fait pas concurrence à la production du sulfate de potasse au moyen du chlorure de potassium et de l'acide sulfurique.

Depuis qu'on a rencontré la kaïnite en abondance en certains points de la salbande supérieure des filons potassiques dans la région de la carnallite, on se sert aussi de cette substance pour la fabrication du sulfate de potasse.

Ce sel triple ($KO,SO^3,MgO,SO^3,MgCl,6HO$) se partage en schönite et chlorure de magnésium par l'action de l'eau ou par un séjour prolongé à l'air. La schönite est ensuite traitée comme ci-dessus par le chlorure de potassium. Comme la kaïnite, au sortir de la mine, contient environ 30 p. 100 de sel gemme, on peut, d'après H. Precht, (de Leopoldshall) la purifier en la chauffant de 120 à 150° (pression de 2 à 4 atmosphères) avec de l'eau ou des liqueurs salines. Le chlorure de magnésium se dissout,

la schönite reste en poudre cristalline fine, tandis que le sel marin n'est pas altéré. Le mieux est d'employer 3 à 4 parties de kaïnite brute pour une partie d'eau de lavage de la schönite. La séparation de la schönite et du sel marin se fait sur un crible.

BIBLIOGRAPHIE.

Payen. — Précis de chimie industrielle.
Wagner et Gautier. — Nouveau traité de chimie industrielle.
Bischof. — Die Steinsalzwerke bei Stassfurt. 1864.
E. Reichardt. — Das Steinsalzbergwerk Stassfurt. In den acten der K. K. Leop. Card. Academie der Wissenschaft. 1860. Arch. der Pharmacie.
Prince de Schönaich. — Carolath Verhandl der Berliner geol. Gesellschaft. 1864.
G. Krause. — Arch. der Pharmacie. Bd. V H. 5. Bd. VI H. 14 et H. 5.
G. Krause. — Die industrie von Stassfurt und Leopoldshall.
G. Krause. — Berg. und Huttenmänn. Zeitung 1875 n° 34.
Franck. — Stassfurter kali Industrie.
Becker. — Uber die Stassfuster kali Industrie.
Langbein. — Die elllniren der chemischen Fabriken zu Stassfurt.
Fuchs. — Gisement salin de Stassfurt Anhalt.

SULFATE DE SOUDE

Généralités. — La fabrication du sulfate de soude, et par suite du sel de soude, de la soude et des cristaux, de même que celle de l'acide chlorhydrique, du chlore et de ses composés, sont intimement liées à celle de l'acide sulfurique.

La majeure partie du sulfate de soude employé dans l'industrie est obtenue par la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, réaction qui fournit d'une part le sulfate de soude, d'autre part l'acide chlorhydrique.

Nous étudierons donc tout d'abord la fabrication du sulfate de soude par ce procédé, puis la condensation de l'acide chlorhydrique, et nous traiterons ensuite les autres systèmes proposés ou employés pour atteindre le même but.

PRÉPARATION SIMULTANÉE DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE ET DU SULFATE DE SOUDE.

Dans la réaction le plus généralement employée, on traite un équivalent de chlorure de sodium par un équivalent d'acide sulfurique : l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur le sodium, et la soude formée donne avec l'acide sulfurique du sulfate de soude, tandis que l'hydrogène se combine au chlore pour se dégager à l'état d'acide chlorhydrique volatil à la température à laquelle on opère.

La réaction finale est donc la suivante :

$$NaCl + HO.SO^3 = NaO.SO^3 + HCl.$$

Mais, comme l'acide sulfurique tend à former des sulfates acides, ainsi que nous l'avons vu à propos de la fabrication de l'acide nitrique, la transformation, représentée par la formule ci-dessus, n'est pas instantanée, mais progressive. C'est là un point très important pour la conduite des opérations.

Il se produit d'abord, en réalité, une certaine quantité d'acide chlorhydrique à une température relativement basse, par suite de la transformation du chlorure en bisulfate de soude ; puis, dans une seconde phase, exigeant une température plus élevée, le bisulfate de soude réagit sur le restant du chlorure de sodium pour former du sulfate neutre, anhydre et dégager une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique.

Ces deux réactions successives peuvent être représentées par les formules ci-dessous :

$$2NaCl + 2(HO, SO^3) = NaO, HO, 2SO^3 + HCl + NaCl$$
$$NaCl + NaO, HO, 2SO^3 = 2(NaO, SO^3) + HCl.$$

On est arrivé, presque partout, dans la pratique industrielle à scinder en deux l'opération, de façon à réaliser séparément les deux phases. Toutefois, comme il est impossible de maintenir, dans de vastes appareils, les températures rigoureusement correspondantes à ces deux réactions, la décomposition du chlorure de sodium ne se fait pas en réalité par parties égales, mais la première période empiète toujours sur la seconde, de sorte qu'on obtient environ les deux tiers (70 p. 100 en moyenne) de l'acide chlorhydrique dans la première partie du travail, et 30 p. 100 dans la seconde.

Cette division en deux des appareils nécessaires à la transformation finale présente un avantage sérieux : l'acide chlorhydrique, produit à basse température dans la première réaction, est pur et facile à condenser, le restant, dégagé à haute température, contient toujours de l'acide sulfurique en proportion notable, dû à ce que certaines parties du bisulfate de soude portées à la température de décomposition sans être en contact suffisant avec le chlorure de sodium donnent lieu à un dégagement d'acide sulfurique anhydre, qui se mélange avec l'acide chlorhydrique.

Les fabricants ont presque tous abandonné depuis longtemps le système de fours uniques, ils ont été conduits à effectuer le travail anciennement dans deux fours séparés, actuellement dans deux compartiments distincts d'un même four. L'un, la *cuvette*, est destiné à la production de la première réaction, on y dégage 65 à 70 pour 100 de l'acide chlorhydrique, l'autre, la *calcine*, reçoit la matière devenue pâteuse, et la décomposition s'y achève à haute température.

Le tableau suivant indique les quantités théoriques de matières à employer et le rendement théorique :

Matières premières.			Produits.		
1 équivalent de chlorure de sodium...........	Na 23 Cl 35,5	58,5	1 équivalent de sulfate de soude.................	NaO 31 SO^3 40	71
1 équivalent d'acide sulfurique monohydraté...	HO 9 SO^3 40	49	1 équivalent d'acide chlorhydrique.............	H 1 Cl 35,5	36,5

Comme on condense l'acide chlorhydrique dans l'eau, de façon à obtenir sensiblement l'acide hydraté à 6 équivalents d'eau, on obtient théoriquement :

$$HCl + 6HO = 36,5 + 54 = 90,5$$

de sorte qu'en ne tenant pas compte des pertes qui ont lieu pendant l'opération, 100 de chlorure de sodium exigeraient 83,76 d'acide sulfurique monohydraté, et fourniraient 121,36 de sulfate de soude et 154,7 d'acide chlorhydrique à 6 équivalents d'eau.

Dans la pratique, il est inévitable de perdre, par volatilisation, un peu d'acide sulfurique : on emploie donc un léger excès d'acide sulfurique, excès variable avec les divers systèmes de fours.

Quand on se propose spécialement de fabriquer de l'acide chlorhydrique aussi pur que possible, on emploie moins d'acide sulfurique pour la décomposition, ce qui est d'ailleurs logique, puisque ce produit est plus coûteux que le sel; mais on obtient un sulfate à bas titre, contenant du sel non décomposé que l'on vend à vil prix dans les verreries, à moins qu'on ne le fasse passer en petites quantités avec du sulfate riche, ou qu'on ne le retraite par de l'acide sulfurique, ou qu'on ne le calcine avec le sulfate acide provenant de la fabrication de l'acide nitrique.

MATIÈRES PREMIÈRES.

Acide sulfurique. — L'acide sulfurique est employé soit tel qu'il sort des chambres, soit après avoir été concentré à 58 ou 60°, dans des chaudières en plomb, ou dans la tour de Glover.

Quand on travaille avec les anciens fours doubles à sulfate et à soude, qui sont à peu près abandonnés aujourd'hui, on donne la préférence à l'acide des chambres. En effet, dans ces fours où la température est très élevée, on perdrait par vaporisation une grande quantité d'acide sulfurique avant qu'il eût eu le temps d'imbiber et de décomposer le sel, si on ne refroidissait la partie du four où se fait cette opération par l'évaporation d'une certaine masse d'eau.

Au contraire, dans les fours à sulfate seul, où la réaction première se produit généralement dans une cuvette en fonte, le métal serait rapidement attaqué par l'acide étendu, et la décomposition serait retardée par le refroidissement déterminé par l'évaporation de l'excès d'eau introduit. Enfin, la chaleur latente dégagée par la condensation de la vapeur d'eau, nuirait à la condensation de l'acide chlorhydrique dans les appareils généralement employés. On a donc recours à de l'acide à 58° ou 60° B : l'eau qu'il introduit n'est presque éliminée que par la calcination, et ne gêne donc pas la condensation des vapeurs de la cuvette. L'acide à 56° présente déjà des inconvénients. On a donc intérêt dans les usines dépourvues de tour Glover, à concentrer l'acide des chambres. On peut le faire, sans dépense de combustible, avec la chaleur perdue des fours; mais, lors même qu'on serait obligé, pour une raison quelconque, de monter une concentration spéciale, les frais supplémentaires de combustible seraient couverts par les avantages que présente l'emploi d'acide à 59 ou 60°.

Une concentration plus complète de l'acide sulfurique, dans des vases en verre ou en platine, grèverait la fabrication de frais inutiles, et serait beaucoup plutôt nuisible. En effet, l'addition d'acide concentré sur le sel marin aurait le grave inconvénient de déterminer un dégagement si violent d'acide chlorhydrique, que la condensation régulière de ce corps serait presque impossible, la matière se boursouflerait et se prendrait en masse avant que le brassage eût permis de mettre partout l'acide sulfurique en contact avec le sel marin, le travail des ouvriers serait très pénible et la décomposition incomplète. Si donc la tour de Glover venait à fournir

l'acide sulfurique à un degré plus élevé que 60°, il y aurait intérêt à l'étendre soit avee de l'eau, soit avec l'acide des chambres.

Suivant l'emploi auquel on destine les produits, les impuretés de l'acide sulfurique présentent plus ou moins d'importanee. Le sulfate de plomb est insignifiant eomme quantité : les traees de composés nitreux se volatilisent, l'acide arsénieux est presque entièrement entraîné dans l'aeide chlorhydrique, et souille à eine le sulfate de soude, on n'a donc généralement pas à s'en préoeeuper, et à purifier l'aeide sulfurique, à moins que eelui-ei ne soit très arsenieal. Pour le sulfate destiné à la fabrieation du verre blane, on doit éviter la présence du fer; on ne peut done employer l'aeide de la tour Glover.

Chlorure de sodium. — Il est très rare qu'on puisse employer le sel gemme directement à la fabrieation du sulfate de soude. En effet, la plupart des variétés de ce sel contiennent du sulfate de chaux, dont la proportion peut s'élever jusqu'à 1.5 pour 100, du sulfate de magnésie, des ehlorures de magnésium et de caleium (jusqu'à 1 pour 100), souvent plusieurs centièmes de matières argileuses et ferrugineuses, et de l'eau hygrométrique dont la proportion varie de 1,5 à 7 pour 100, et qu'il importe de retraneher dans l'évaluation du produit brut à employer. Les ehlorures de caleium et de magnésium, en se transformant en sulfate, déterminent une perte eorrespondante d'aeide sulfurique, les autres matières étrangères souillent le produit, et, dans le cas où le sulfate est destiné à la fabrication de la soude, plusieurs d'entre elles déterminent des pertes, en se eombinant avec une partie de l'aleali.

On est done obligé soit de reeourir au sel marin, soit d'employer du sel gemme purifié par la dissolution et la eoneentration.

Sous ee rapport, les usines anglaises se trouvent dans des conditions très favorables, en ee qu'elles ont à leur portée un eombustible abondant et à bon marché, et un sel pur. Ainsi, les salines de Cheshire fournissent un sel blanc, non hygrométrique, et qui ne contient, pour ainsi dire, pas de ehlorures terreux.

APPAREILS POUR LA FABRICATION.

La déeomposition du sel marin par l'aeide sulfurique peut s'effectuer dans des appareils très différents.

Nous dirons d'abord quelques mots des cornues en verre primitivement employées, puis des eylindres en fonte, et enfin nous arriverons aux fours qui ont remplaeé presque partout les aneiens dispositifs.

Fabrication dans des cornues en verre. — Ce procédé, qui est le plus aneien, ne doit plus être employé, si même il l'est encore, que pour une fabrieation très restreinte d'aeide ehlorhydrique pur et surtout exempt de fer. La figure 209 représente un four destiné à eet usage, et ehauffant quatre eornues en verre, enduites d'un lut de bouse de vache et d'argile. Les cornues sont chauffées par les gaz de la eombustion provenant d'un foyer extérieur. On pourrait ainsi mettre 6 à 8 eornues par four.

Les vapeurs dégagées sont dirigées au moyen d'un ballon bitubulé dans une première tourie ne contenant que très peu d'eau, puis, de là, dans une seconde et une

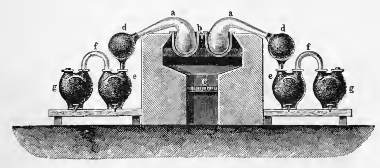


Fig. 209.

troisième au moyen de tubes cintrés. L'acide sulfurique entraîné et le sélénium sont recueillis dans la première tourie qui contient ainsi de l'acide impur, les deux autres touries contenant de l'eau (6 parties pour 1 de sel), recueillent de l'acide pur.

Pour charger les cornues, on introduit d'abord le sel en tenant le col dans la position verticale, on essuie ensuite le col avec un tortillon de papier, puis on met la cornue en place dans le four sur un fromage en terre réfractaire, et on bloque l'ouverture ayant servi à l'introduction. L'acide sulfurique est alors versé au moyen d'un entonnoir à douille courbe arrivant dans l'intérieur de la panse et on rejoint de suite la cornue aux appareils de condensation.

Le dégagement commence à froid et ensuite on chauffe pour achever la réaction.

Si, afin de n'avoir pas à craindre des entraînements d'acide sulfurique, on n'emploie que 1 équivalent de cet acide pour 1 équivalent de sel, le résidu de sulfate de soude est à peine fusible à la température du four, on ne peut donc l'extraire de la cornue qu'il brise généralement en refroidissant. Aussi doit-on employer un excès d'acide sulfurique pour obtenir du sulfate acide encore fluide, mais il faut sacrifier les produits condensés dans la première tourie qui sont fortement souillés d'acide sulfurique.

Fabrication dans des cylindres en fonte. — Ce mode de production n'est non plus employé que lorsque l'acide chlorhydrique trouve un débouché avantageux, et devient le produit principal. Les cylindres permettent d'obtenir de bien plus grandes quantités d'acide chlorhydrique qu'avec les cornues, mais en revanche cet acide contient toujours du fer.

La figure 210 représente un four contenant deux cylindres chauffés par le même foyer. Il y a généralement un certain nombre de ces cylindres en batterie, chauffés deux à deux par un foyer commun. La chaleur est réfléchie sur les cylindres par une voûte D, qui force la flamme et les gaz chauds à en faire le tour avant de s'échapper par les carneaux *c* qui aboutissent à une cheminée traînante desservant tout le massif.

Les cylindres ouverts aux deux extrémités sont fermés du côté des condenseurs par une plaque de fonte garnie d'une pièce réfractaire et scellée à demeure avec du mastic de fonte; cette plaque porte à la partie supérieure un ajutage en grès *b*, prolongé par une allonge *d* en grès qui est rejointe à la première bonbonne de condensation, au moyen d'un lut formé d'argile plastique et d'argile calcinée. La

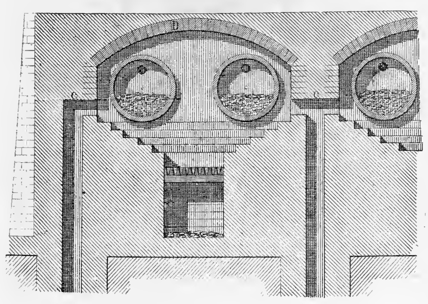


Fig. 210.

première bonbonne communique avec la suivante par un tube cintré *e*, et ainsi de suite.

L'embouchure antérieure des cylindres est fermée à chaque opération par un disque en fonte muni d'une poignée *a* et qui est également protégé par une plaque réfractaire. Le joint est à emboîtement et se fait avec de l'argile.

A la partie supérieure du disque est une ouverture *b* de 6 centimètres de diamètre, par laquelle on fait passer le bec d'un entonnoir en grès *c* pour verser l'acide : l'ouverture se ferme à volonté au moyen d'un tampon en grès luté avec de l'argile.

Pour protéger la fonte du cylindre contre l'action des vapeurs acides, on le munit sur toute sa longueur de deux nervures qui portent une voûte en terre réfractaire.

Les cylindres ont d'habitude $1^m,65$ de long sur $0^m,66$ de diamètre, et une épaisseur de 25 millimètres : ils reçoivent une charge de 160 kilogrammes de sel marin, et 128 kilogrammes d'acide à 60°. L'acide sulfurique n'est donc pas tout à fait équivalent au sel marin (environ 2 équivalents d'acide pour 2,75 de sel). Pour ménager davantage la fonte des cylindres on emploie parfois de l'acide à 62° : mais il faut alors l'introduire très lentement, parce que le dégagement d'acide chlorhydrique devient déjà très violent même à froid. On retire environ 185 kilogrammes

de sulfate en morceaux contenant 40 kilogrammes de chlorure de sodium, et qui, par suite, n'a qu'une valeur vénale très médiocre.

L'acide chlorhydrique se rend dans une batterie de bonbonnes où il se condense. Les premières bonbonnes, qui peuvent être refroidies dans un bain d'eau, ne contiennent pas d'eau et servent seulement à retenir l'acide sulfurique et le sulfate de soude entraînés. Nous reviendrons plus loin sur la disposition de ces séries de bonbonnes (page 522).

On reconnaît la fin de l'opération au refroidissement du tuyau de dégagement.

Chaque cylindre donne de 200 à 208 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 21 ou 22° B, contenant à peu près les 0,4 de son poids d'acide anhydre, soit environ 125 d'acide liquide pour 100 de sel.

Lorsque l'opération est terminée, on délute le couvercle antérieur, on l'enlève au moyen d'une poulie volante, puis en introduisant une pince en fer entre le gâteau de sulfate et les parois du cylindre, on extrait le sulfate en deux ou plusieurs morceaux.

Dès lors l'appareil est prêt pour une nouvelle réaction.

Ces cylindres sont presque partout abandonnés et l'acide chlorhydrique assez pur mais ferrugineux qu'ils fournissaient, provient maintenant de la condensation de l'acide dégagé dans les cuvettes des fours qui nous restent à décrire.

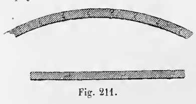
Fours pour la fabrication du sulfate de soude. — A présent les installations relatives à la transformation du sel en sulfate de soude comprennent toujours deux parties distinctes qui correspondent l'une à la première phase de décomposition, l'autre à la décomposition complète.

La première période de l'attaque se fait toujours dans un vase clos chauffé extérieurement : on a recours pour la construction de ce vase à des cuvettes métalliques presque toujours en fonte, plus rarement en plomb.

Pour la décomposition finale, la matière à calciner est simplement étendue et brassée sur la sole en briques ou en dalles réfractaires d'un four; tantôt ce four est directement en contact avec la flamme d'un foyer (fours dits à flamme ou à réverbère) — tantôt il est chauffé extérieurement de façon à éviter le mélange des gaz du foyer avec l'acide chlorhydrique dégagé (fours à moufle).

Comparaison entre les fours dits à flamme ou à réverbère et les fours à moufle. — Les vapeurs d'acide chlorhydrique dégagées dans les fours à moufle sont d'une condensation beaucoup plus facile que celles qui proviennent des fours à réverbère, et qui sont mélangées avec les gaz du foyer. D'après Schubarth, les gaz du foyer représentent, en effet, un volume de 60 à 80 fois supérieur à celui de l'acide chlorhydrique, si bien que 1 mètre cube de mélange gazeux ne renferme que 15 à 20 grammes de cet acide, tandis que les gaz des moufles en contiennent environ 600 grammes, d'après M. Smith, inspecteur des fabriques, tant qu'on n'ouvre pas les portes pour brasser la matière. (Pendant ce travail, qui du reste est d'une très courte durée, la proportion tomberait à 2 grammes, d'après le même auteur.) Par contre, s'il se produit des fissures dans la voûte du four à moufle, les vapeurs acides se rendent dans la cheminée sans traverser les appareils de condensation,

puisque la pression est forcément moindre dans les carneaux à fumée que dans le four; il en résulte non seulement une perte d'acide, mais des dégâts dans le voisinage, causant des indemnités à payer aux limitrophes et de lourdes amendes dans les pays où la surveillance des usines est rigoureuse. Il est vrai que pour parer à cette éventualité, on construit maintenant des voûtes convenablement étanches bien que très minces, en employant de larges voussoirs à joints rentrants, qui n'ont que $0^m,11$ d'épaisseur (fig. 211). La réparation de ces voûtes est assez onéreuse, car elle entraîne la démolition de la voûte extérieure, forcément trop rapprochée de celle du moufle pour qu'un ouvrier puisse travailler dans l'intervalle. Quant aux fissures de la sole, elles sont peu à craindre, parce que le sulfate fondu les bouche rapidement.


Fig. 211.

En réalité, si la condensation est plus facile quand on emploie des fours à moufle, il ne paraît pas que le rendement soit, en moyenne, meilleur que dans les usines travaillant avec des fours à réverbère et munies d'appareils de condensation convenables.

Par contre, les fours à moufle sont avantageux au point de vue de l'emploi du combustible. En effet, les gaz du foyer n'allant pas aux appareils de condensation, on peut, sans inconvénient employer la houille; tandis qu'avec les fours à réverbère on est forcément obligé de chauffer au coke : si, dans ces fours, on brûlait de la houille, la suie boucherait bientôt les interstices des matériaux contenus dans les tours de condensation, et gênerait considérablement le tirage. De plus, les moufles étant entourées par les gaz de la combustion, ceux-ci ont le temps de transmettre leur chaleur plus complètement, que lorsqu'ils traversent simplement le four à réverbère.

Au point de vue de l'acide sulfurique, les fours à moufle sont encore supérieurs parce qu'il s'y vaporise moins d'acide : ainsi, tandis qu'il faudrait théoriquement $79^k,63$ d'acide sulfurique monohydraté, ou $101^k,95$ ($59^{lit},58$) d'acide à 60° pour décomposer 100 kilogrammes de sel contenant 95 pour 100 de chlorure de sodium, on compte en moyenne une consommation de 82,5 kilogrammes d'acide monohydraté, ou de 106 d'acide à 60° en travaillant avec les fours à réverbère, et de 79,5 à 80,8 d'acide monohydraté, soit 101,5 à 103 d'acide à 60° en travaillant avec les fours à moufle : soit une différence de 2,5 pour 100 environ.

Si les fours à réverbère servent en même temps à la fabrication de la soude, auquel cas on travaille avec l'acide des chambres, on consomme 95 kilogrammes d'acide monohydraté pour 100 kilogrammes de sel.

Par contre, la chaleur étant toujours plus forte dans les fours à réverbère que dans les fours à moufle, la décomposition du bisulfate est plus complète, et même une partie du chlorure de sodium restant peut-être volatilisée. On obtient donc, par l'emploi des fours à réverbère, un sulfate plus pur qu'avec les fours à moufle à moins qu'on y travaille le sel en couche mince et pendant longtemps, ce qui entraîne une diminution de la production.

Enfin les fours à moufle sont d'une installation plus difficile et plus coûteuse, mais exigent des appareils de condensation moins considérables.

Somme toute les avantages et les inconvénients de ces deux types de fours doivent se compenser, car les deux systèmes continuent à fonctionner dans les grandes usines.

Fours à réverbère avec cuvette en plomb. — Dans les premiers fours à sulfate de soude, on faisait la transformation du sel en sulfate acide dans des cuvettes garnies de plomb. Cette disposition est encore conservée pour la fabrication du sulfate de soude destiné à la gobeletterie fine. On arrive en effet à obtenir par ce moyen du sulfate ne contenant pas plus de 25 à 30 cent-millièmes de fer, tandis qu'avec les cuvettes en fonte, dont il sera question plus loin, on dépasse généralement 120 à 140 cent-millièmes.

Dans les premiers fours installés par Leblanc à l'usine de Franciade près Saint-Denis, on employait pour la fabrication deux fours séparés : l'un, à cuvette en plomb et à réverbère, servait à l'attaque du chlorure ; on employait 200 *livres* de sel marin, et 276 d'acide à 45° : on obtenait ainsi un sulfate acide assez dur pour être enlevé par morceaux, que l'on achevait de calciner dans un autre four à réverbère dont la sole était en briques.

Bientôt on réalisa une économie de combustible en réunissant les deux fours de façon à en former un seul à deux compartiments, chauffés par le même foyer. De la sorte la chaleur perdue du four à calciner était utilisée pour le chauffage de la cuvette. Ces fours portent le nom de *bastringues*.

Une autre disposition, imaginée par Darcet vers la même époque, consiste à effectuer la décomposition et la calcination dans un même compartiment B (fig. 212)

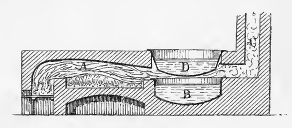


Fig. 212.

chauffé par la chaleur perdue des fours à soude A. Comme la température est très élevée, il faut faire l'attaque avec de l'acide des chambres pour ne pas avoir trop d'entraînement par volatilisation avant que l'acide sulfurique ait formé du bisulfate. Afin de refroidir utilement les gaz qui chauffent le compartiment à sulfate, on forme souvent la voûte de celui-ci par le fond d'une chaudière D servant à la concentration des lessives brutes. Les gaz de la combustion s'échappent avec l'acide chlorhydrique par la cheminée C. Ce four a tous les inconvénients des appareils à plusieurs fins.

Les figures 213, 214 et 215 représentent un modèle de bastringue. Le foyer est alimenté au coke de façon à ne pas salir le sulfate. La sole de la calcine est formée de briques choisies avec grand soin, posées de pointe ou de champ et maçonnées

à l'argile réfractaire. La voûte de la calcine et celle de la cuvette sont en briques réfractaires.

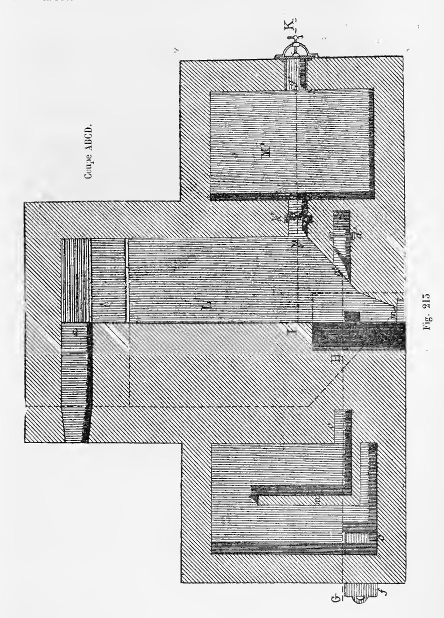
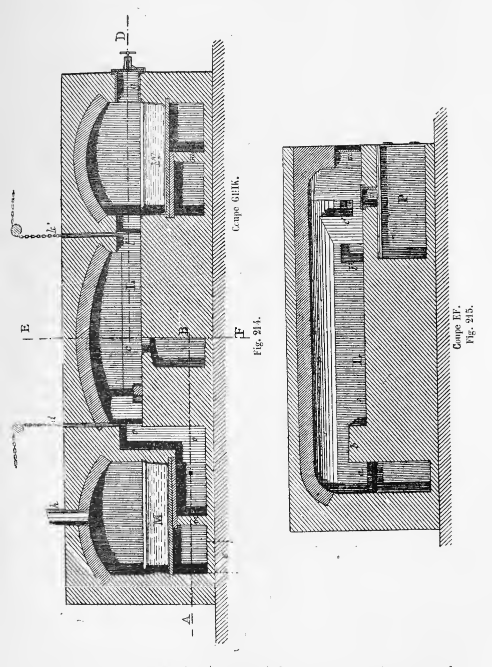


Fig. 215

La sole de la cuvette est formée d'un lame de plomb de 5 millimètres d'épaisseur, reposant sur des dalles en fonte, les bords sont redresséc contre la maçonnerie.

Les gaz chauds du foyer, chargés des vapeurs chlorhydriques dégagées dans la calcine, circulent sous la cuvette entre des murs en chicane, puis se rendent aux

appareils de condensation, qui communiquent avec une cheminée possédant un fort



Coupe GHIK.
Fig. 214.
Coupe EF.
Fig. 215.

tirage. Les vapeurs dégagées dans la cuvette s'échappent par un ou deux tuyaux de grès, traversant la voûte et se rendant à une batterie de condensation spéciale.

Sur la voûte de la calcine est une chaudière en plomb servant à chauffer l'acide sulfurique servant à l'opération suivante. Les ouvreaux nécessaires au travail dans la cuvette sont soigneusement fermés par des plaques de fonte serrées à vis.

Comme le travail de la calcine est généralement plus vite terminé que celui de la cuvette, on construit souvent, pour faire rendre à l'appareil sa production maximum, des fours consistant en une calcine et deux cuvettes. C'est le cas des figures 213, 214 et 215 représentant un type décrit dans le rapport de la Commission belge. L est la calcine, M et M' sont les deux cuvettes, *a* le foyer, *b* l'autel. Les gaz du foyer après avoir chauffé la calcine, se rendent à volonté, par les carneaux *c*, *c'* sous une cuvette ou sous l'autre, ou en même temps sous toutes les deux : les registres *d*, *d'* servent à ouvrir ou fermer le carneau que l'on veut. Les murettes *m* forcent les gaz à circuler sous les dalles de fonte portant la cuvette de plomb, avant qu'ils s'échappent par les carneaux *e*, munis de registres *f*.

Le sel est introduit dans les cuvettes par les ouvreaux *g*, munis de portes assujetties au moyen de vis de pression. L'acide, chauffé sur la voûte de la calcine, arrive par un tuyau épais qui traverse la voûte des cuvettes. Ce tuyau n'est pas figuré sur le dessin. On brasse le mélange en introduisant les outils par les ouvreaux *g*, qu'on laisse ouverts le moins longtemps possible. Les vapeurs d'acide chlorhydrique dégagées dans les cuvettes sont conduites aux condenseurs par les tuyaux *h*.

Quand la matière commence à prendre de la consistance, on soulève les registres *k* ou *k'* qui démasquent les ouvreaux *l* ou *l'* et on fait passer le sulfate acide sur la sole de la calcine. Le travail dans ce four se fait par la porte *m*. Quand la cuite est achevée, l'ouvrier fait tomber le sel par l'ouverture *n* dans la cave P, munie d'une porte en fer, où il se refroidit pendant qu'on cuit la charge suivante.

Chaque cuvette reçoit d'habitude 300 kilogrammes de sel par opération. Le travail y dure de six à huit heures, tandis que la calcination ne demande que deux fois moins de temps : on peut donc desservir la calcine alternativement avec les deux cuvettes sans arrêt.

Pendant qu'on charge une cuvette, le registre *d* correspondant est fermé. Quand le chargement est fait, on ouvre peu à peu le registre, qui n'est entièrement soulevé que lorsque l'on doit interrompre le chauffage de l'autre cuvette pour la vider et la remplir de nouveau.

Ainsi que nous l'avons dit, l'acide chlorhydrique et la sulfate de soude produits dans les fours à cuvette en plomb sont très purs ; mais, comme on doit ménager le chauffage pour que le plomb ne soit pas exposé à une température trop élevée, le travail dans ces fours est d'une grande lenteur. De plus, il faut que l'ouvrier prête une attention soutenue pour ne pas percer la cuvette pendant qu'il brasse le mélange ou le pousse sur la calcine.

Fours à cuvette en fonte. — Dans toutes les usines où l'on vise surtout à une grande production, on a substitué aux cuvettes que nous venons de décrire des calottes sphériques en fonte dont les dimensions varient de 2^{m},5 à 3 mètres de diamètre intérieur, avec une profondeur de 50 à 75 centimètres. L'épaisseur est de 50 à 75 millimètres aux bords et croît à mesure qu'on s'approche du fond où elle est de 125 à 175 millimètres. Une telle pièce de fonte pèse de 4500 à 6500 kilogr.

On fait aussi parfois des cuvettes rectangulaires ou octogonales, mais la forme ronde est la plus répandue.

Il faut une qualité tout à fait spéciale de fonte pour confectionner de bonnes cuvettes : en effet le métal doit pouvoir, malgré sa forte épaisseur, résister à des variations brusques de température sans se gercer : à la fin d'une opération, il est presque au rouge naissant, et il se trouve brusquement refroidi par l'introduction d'une nouvelle charge de sel et d'acide chauffé seulement vers 100°.

Malgré toutes les causes d'usure que le métal a à supporter, on admet qu'une cuvette bien menée doit pouvoir servir à la décomposition de 1500 à 2000 tonnes de sel.

Tantôt les cuvettes sont chauffées par la chaleur perdue de la calcine, tantôt par un foyer indépendant. Dans le premier cas, la chaleur est moins intense et la conservation de la fonte est plus assurée. En Angleterre, on préfère généralement rendre le travail dans la cuvette indépendant de la marche du four à calciner, on la munit donc d'un foyer spécial, qui doit être placé très bas ou surmonté d'une voûte à claire-voie pour mettre la fonte à l'abri du rayonnement direct du charbon.

L'acide à introduire dans la cuvette doit être préalablement chauffé à 80° ou 100° au moins. Quand on peut l'amener directement des Glovers ou des bassines de concentration, il est déjà chaud, sinon il faut établir un petit bassin pour le réchauffer : ce petit bassin utilise la chaleur perdue du foyer de la cuvette. On s'attache à employer toujours de l'acide au même degré, de façon à se servir d'une jauge pour déterminer les quantités à introduire.

On fait arriver l'acide par en haut et vers le centre de la cuvette, au moyen d'un tuyau très épais en fonte; de cette façon il tombe sur le sel et non sur la fonte, car on charge toujours le sel en premier lieu. Si l'acide coulait le long de la paroi de fonte et toujours au même point, il ne tarderait pas à y creuser une rigole, et à percer la cuvette.

Le sel est introduit à la pelle par un ouvreau latéral.

Il faut confier le travail de la cuvette à un ouvrier habile et consciencieux, car la conservation de cette pièce dépend essentiellement du soin apporté par celui qui s'en sert. La moindre négligence peut déterminer une fissure, soit par suite d'un coup de feu, soit parce qu'on aura laissé des croûtes de sulfate adhérer à la fonte en vidant la cuvette. Aussi donne-t-on souvent une prime à l'ouvrier lorsqu'il assure une longue durée à l'engin qu'il dirige. Il est vrai qu'on l'excite ainsi à envoyer sa charge trop liquide dans la calcine, ce qui détériore celle-ci rapidement.

Dans quelques usines, on fait faire tous les trois mois, un quart de rotation à la cuvette, afin que la détérioration porte successivement et régulièrement sur toutes les parties. On arrive ainsi à lui donner une durée plus longue.

La cuvette est recouverte par une voûte surbaissée en maçonnerie réfractaire, percée au sommet, pour laisser passer les vapeurs d'acide chlorhydrique, par un tuyau de 25 centimètres environ, et à la base de deux ouvreaux, servant l'un à introduire le sel et à brasser la matière, l'autre à faire passer dans la calcine le contenu de la cuvette. Suivant la disposition de l'atelier, ces deux ouvreaux sont vis-à-vis l'un de l'autre (*shoving pan*), ou à angle droit (*casting pan*). Cette dernière disposition est moins fatigante pour l'ouvrier, mais elle demande un écartement con-

sidérable des fours, car la manœuvre exige qu'il y ait un espace libre de $4^{m},50$ environ vis-à-vis de l'ouvreau de travail. Celui-ci doit être à $0^{m},75$ du sol.

La voûte doit être construite de façon à s'opposer à toute fuite des vapeurs acides. Sous ce rapport les cuvettes munies d'une collerette à rebords sont les plus avantageuses, parce qu'on isole ainsi l'intérieur des carneaux situés en dessous, et que, s'il se produit une fuite, les gaz se dégagent visiblement dans l'atmosphère, de

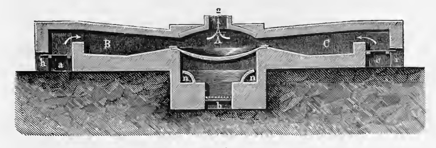


Fig. 216.

sorte qu'on peut faire de suite la réparation. Par contre il faut complètement démolir la voûte pour changer une cuvette. Aussi quelques usines anglaises emploient-elles une coupole en fonte revêtue extérieurement de briques réfractaires, pour empêcher le refroidissement. Quand on a une réparation à faire, on enlève toute la coupole avec une forte grue. Les rebords de la cuvette règnent sur toute la circonférence, sauf devant les ouvreaux.

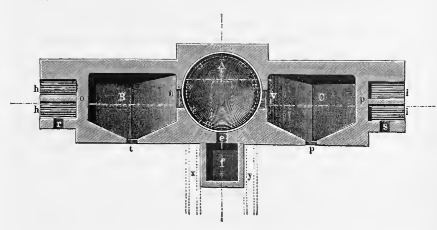


Fig. 217.

Disposition des fours à cuvette en fonte. — Quelques exemples suffiront pour indiquer les divers modèles de fours à sulfate employés dans l'industrie.

Les figures 216 et 217 répresentent un four à flammes qui a été construit dans la fabrique de soude de MM. Hutchinson et Cie à Widness, en Angleterre. La cuvette en fonte A et les deux calcines B et C, disposées symétriquement à droite et à gauche, sont chauffées par des foyers spéciaux *a*, *b*, *c*. Les foyers *a* et *c* sont doubles.

Le foyer *b* est profondément enterré, de façon que son rayonnement direct ne surchauffe pas le fond de la cuvette. Les produits de la combustion sont renvoyés vers la cuvette par une murette courbe, puis s'échappent par les carneaux circulaires *n*, pour se rendre à la cheminée par les conduits *y* et *x*. La cuvette à rebords plats est indépendante de la coupole, ce qui en rend le changement facile. Les produits de la combustion des doubles foyers *a* et *c*, après avoir contourné les autels *o* et *p*, pénètrent dans les calcines B et C où ils lèchent la matière étendue sur les soles qui sont légèrement en pente vers la cuvette, et se rendent par les ponts *u* et *v*, dans le compartiment spécial de la cuvette et s'échappent ensuite, mélangés avec la totalité de l'acide chlorhydrique par un large tuyau en poterie *g*, qui les conduit aux appareils de condensations.

La cuvette étant ainsi chauffée dessus et dessous, le travail s'y produit très activement; c'est à cause de cette disposition qu'elle peut alimenter deux calcines.

L'air nécessaire à la combustion s'introduit par les ouvertures *h* et *i*, sous les doubles grilles *a* et *c*, qui sont alimentées de combustible par les portes *r* et *s*; *f* est une excavation servant à servir le foyer de la cuvette, *e* est l'ouvreau servant à charger celle-ci.

Ce dispositif est le type d'appareils se prêtant parfaitement à la rapidité des opérations, et par suite à une production très considérable de sulfate de soude. Par contre, les gaz des foyers, étant mélangés à l'acide chlorhydrique, rendent très difficile la condensation de ce produit, et l'acide est à un degré très faible. Aussi a-t-on généralement abandonné ce genre de fours.

Quand on travaille avec les fours à réverbère, on emploie un type à une seule calcine par cuvette. Celle-ci est munie d'un foyer spécial, ou chauffée par la chaleur perdue de la calcine : mais elle est séparée du four à réverbère par un registre bouchant le pont, sauf au moment où l'on fait passer la matière dans la calcine. Les vapeurs chlorhydriques dégagées dans la cuvette sont dirigées sans mélange par la conduite *g* vers les appareils de condensation, tandis que les gaz du four, chargés d'acide chlorhydrique souillé d'acide sulfurique anhydre vont à d'autres condenseurs par une conduite distincte.

Ainsi que nous l'avons déjà dit plus haut, le chauffage de ces fours à réverbère doit être fait au coke de fours et non à la houille, pour éviter que la suie aille gêner le passage des gaz dans les appareils de condensation.

Fours à moufle. — Les fours à moufle sont surtout employés depuis qu'on se sert des cuvettes en fonte.

Les figures 218 à 220 représentent un de ces fours où la cuvette A est chauffée par la chaleur perdue du four à moufle B. Le foyer F, qui sert aussi pour tout l'appareil, est formé d'une grille à gradins *a*, qu'on rencontre dans beaucoup d'usines d'Allemagne ; on y brûle ordinairement une espèce de lignite friable (*braun kohle*). La cavité *b* du cendrier est remplie d'eau.

Les gaz du foyer circulent d'abord sur la moufle par le large conduit *f*, compris entre la croûte *e* de la moufle et la voûte du four, puis arrivent, par les carneaux verticaux *g g'*, dans l'espace vide ménagé sous la sole et divisé en quatre canaux voûtés *h*, *h*, *h'*, *h'*. Les gaz y circulent dans le sens indiqué par les flèches.

On peut à volonté les diriger en P sous le fond de la cuvette, pour aboutir au

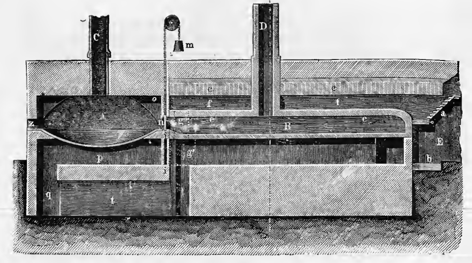


Fig. 218.

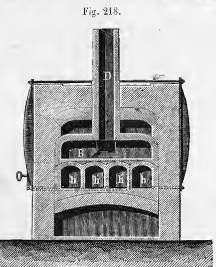


Fig. 219.

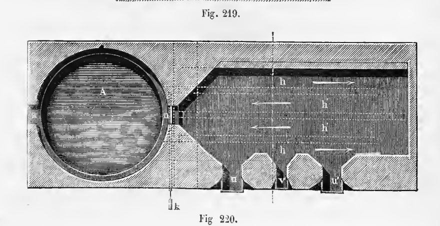


Fig 220.

carneau *q* qui les conduit à la cheminée, ou les envoyer directement dans ce carneau par le conduit *t*. Pour cela on dispose d'un registre à rotation *ii*, manœuvré de l'extérieur au moyen de l'axe *k*, et qui, suivant sa position, démasque l'un ou l'autre des conduits.

On charge le sel dans la cuvette par la porte *z*, tandis que l'acide est amené par un tuyau traversant la voûte. La communication entre la cuvette et la moufle est ouverte, pour le transvasement, en soulevant le registre mobile *n*, équilibré par le contre-poids *m*. La moufle, à cause de sa grande longueur, a trois ouvreaux *u*, *u'*, *v*, destinés au brassage et à l'enlèvement du sulfate calciné.

Sur la face antérieure du four, *w* représente un orifice d'accès servant au nettoyage du carneau *t*.

L'acide chlorhydrique gazeux produit dans la cuvette est conduit aux appareils de condensation par le carneau C en poterie. Il est préférable de disposer les joints en sens contraire de celui qui est indiqué dans le dessin pour en faciliter l'entretien. L'acide chlorhydrique dégagé dans la moufle est conduite par la cheminée D en briques réfractaires, ou réuni à celui de la cuvette. Il est préférable de disposer cette cheminée latéralement. Quelquefois on la forme de tuyaux de fonte protégés au passage des gaz du foyer par des briques, mais le métal est rapidement corrodé.

Les autres détails du four sont facilement compris à l'inspection de la figure. Faisons remarquer simplement le blindage solide en plaques de fonte *y* et en pièces de fonte et tirants de fer *x* qui consolident la maçonnerie.

Une erreur de dessin fait passer les tirants inférieurs dans les carneaux *h*, *h'*. Ils seraient rapidement brûlés si l'on admettait cette disposition : il faut leur faire traverser la maçonnerie dans de petits canaux, permettant de les retirer et de les remplacer s'ils se rompent.

Les figures 221 à 225 représentent un autre type de four à moufle dans lequel la cuvette est chauffée par un foyer spécial *f*, mais protégée contre son rayonnement direct par une voûtelette *m* à claire-voie. Les gaz chauds s'échappent à travers les ouvertures *n*, puis ressortent par les ouvertures *o* pour se rendre dans le canal circulaire *p* et enfin s'échapper par le carneau *q*.

L'ouvreau de travail et de chargement *a* est à angle droit avec le pont *b*. L'acide chlorhydrique gazeux se dégage de la cuvette par le conduit en poteries P.

La coulisse *c*, qui ferme le passage entre la cuvette et la moufle, est formé de deux dalles en fonte entretoisées, entre lesquelles on verse du sulfate; on obtient ainsi une fermeture parfaitement étanche, même quand les dalles sont trouées par l'acide.

Le four à moufle est chauffé par deux foyers *g*, *g'*. La voûte *h*, en pièces réfractaires à emboîtement, a l'épaisseur d'une brique pleine du côté du foyer où la chaleur est la plus intense : elle est garnie de tuiles réfractaires de 30 à 35 millimètres d'épaisseur, sur le premier tiers. Le dernier tiers n'a que l'épaisseur d'une demi-brique. Toute la voûte est enduite d'argile réfractaire arrosée d'une solution de soude ou de sel marin, qui se vitrifie et devient étanche.

La voûte *k* du four est formée de deux rouleaux de briques séparés par une gaine isolante d'air. Le tout est consolidé par des plaques de fonte et des tirants.

Les produits de la combustion circulent d'abord sur la voûte de la moufle ; les deux courants sont séparés par une murette, puis ils descendent par deux carneaux

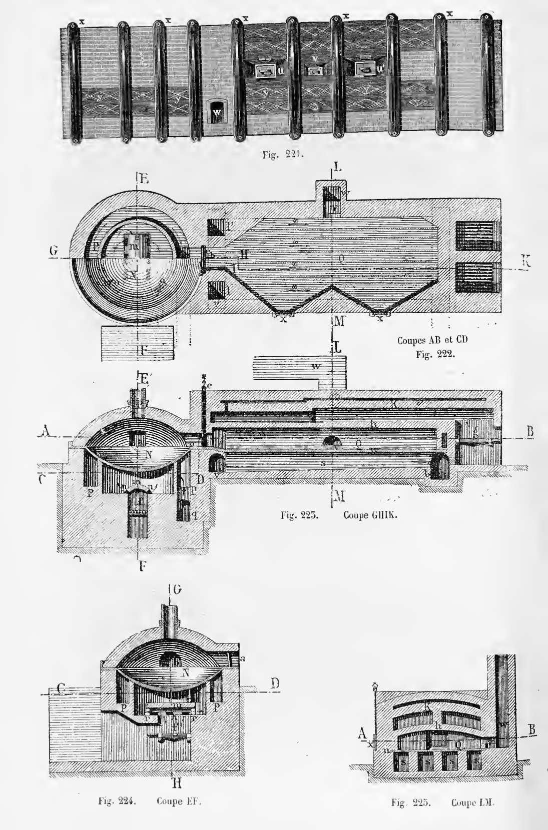


Fig. 221.

Fig. 222.

Fig. 223. Coupe GHIK.

Fig. 224. Coupe EF.

Fig. 225. Coupe LM.

l, l', ménagés dans la maçonnerie, se réunissent dans le conduit r transversal qui les distribue dans 4 canaux s sous la sole u en dalles réfractaires : ils se réunissent de nouveau en tête dans le carneau t pour se rendre à la cheminée.

Les gaz produits pendant la calcination dans la moufle s'échappent par une ou deux ouvertures latérales v et se rendent par une conduite en maçonnerie w aux appareils de condensation.

Les portes de travail x sont à coulisse et à contre-poids.

En Angleterre, on emploie généralement les types de fours avec foyers indépendants pour la cuvette. Sur le continent, on chauffe le plus souvent celle-ci avec la chaleur perdue des calcines.

Durée d'un four. — Un four à sulfate bien construit et bien mené doit durer huit à douze mois, sans réparations notables. Pour cela il faut choisir des briques ou des pièces réfractaires parfaitement cuites. Celles qui rendent au choc un son sourd, se laissent pénétrer par l'acide et sont rapidement égrenées. Cela arrive aussi avec les briques où il entre trop de sable par rapport à l'argile.

Importance des charges. — On fait rarement des cuites de moins de 250 kilogrammes : avec les fours à réverbère, on emploie d'habitude 400 ou 500 kilogrammes de sel par opération : on va jusqu'à 700 kilogrammes quand on emploie des fours à moufle. Avec les fours à réverbère recevant 400 ou 500 kilogrammes de sel, chaque opération dure d'habitude deux à trois heures. Toutefois, quand les dimensions du four le permettent, les ouvriers préfèrent travailler 700 kilogrammes en quatre heures que 400 kilogrammes en trois heures ; la qualité du sulfate ne paraît pas en souffrir.

En Angleterre, on fait généralement des charges très considérables, et on arrive à en traiter de seize à vingt-quatre par vingt-quatre heures. Sur le continent on dépasse rarement quinze opérations.

Quant à la quantité d'acide à employer, nous avons déjà vu que pour 100 kilogr. de sel ordinaire, il faut théoriquement 102 kilogr. environ d'acide à 60°, soit 59,614 litres. C'est environ ce qu'on emploie dans les fours à moufle ; dans les fours à réverbère, il faut une plus grande quantité d'acide, environ 104 à 106 parties d'acide à 60°, soit 60,783 à 61,952 litres, en supposant que la température soit de 15°.

Il est très important de bien déterminer la température de l'acide afin de pouvoir le jauger avec exactitude et pouvoir tenir compte de sa densité. Comme l'acide n'est jamais pesé, mais jaugé, et que les variations de température influent beaucoup sur sa densité, il faut faire varier les charges de sel d'après le poids réel d'acide contenu dans la jauge. L'emploi du tableau suivant facilite ce petit calcul : on y trouvera les poids d'acide sulfurique à 60° correspondant à 100 litres d'acide à différents degrés (Baumé), pour les températures comprises entre 45° et 120°.

Températures	100 litres d'acide sulfurique marquant les degrés Baumé ci-dessous, contiennent en acide à 60° B :					
	50°	52°	54°	56°	58°	60°	62°
15° C	122k4	131k1	140k2	149k9	159k9	171k1	183k8
45	128.0	137.1	145.9	155.8	160.6	178.0	196.1
60	130 8	139 5	148.5	158.7	169 3	181.5	199.0
75	133.5	141.8	151.2	162.5	171.9	185.2	205.0
90	135.4	144.2	153 6	164.9	175.4	189 3	218.0
105	137.8	146.9	156.7	166.7	178.8	193.2	
120	140.0	150.7	160.3	169.9	182 8	200.0	

Avec un peu d'habitude, le contre-maître se rend compte de l'humidité du sel, et voit ce qu'il doit ajouter ou retrancher à la charge réglementaire calculée d'après le poids d'acide réel employé pour l'opération.

Marche d'une opération dans les fours à cuvette. — La conduite d'une opération est la même suivant qu'on travaille avec les cuvettes en plomb ou les cuvettes en fonte. Toutefois, dans le premier cas, les cuites prennent plus de temps, et l'ouvrier doit prêter une grande attention à ne pas déchirer le métal avec ses outils.

Aussitôt que l'ouvrier a vidé la cuvette, il la nettoie parfaitement en détachant les croûtes de sulfate qui adhèrent au métal, et qui, en partie fondues pendant l'intervalle compris entre le déchargement et le chargement, ne se dissoudraient plus dans le mélange suivant, et opposeraient une très grande résistance au passage de la chaleur. Il en résulterait une surchauffe locale du métal, et, lorsque la croûte viendrait à se diviser, la matière relativement froide arrivant en contact avec lui déterminerait une fissure.

Il faut généralement laisser refroidir un peu la cuvette après ce nettoyage. Toutefois, avec les cuvettes chauffées par la chaleur perdue, cette précaution est souvent inutile.

On enfourne d'abord le sel; le plus souvent cette charge se fait à la pelle par l'ouvreau de travail : ce procédé cause une perte de temps, mais le métal ne se trouve pas subitement refroidi. Dans quelques installations, on fait tomber le sel d'un seul coup par une trémie pratiquée dans la voûte. On ferme alors la porte de travail, et on fait arriver sur le sel, par un tuyau recourbé en forme de siphon, l'acide préalablement chauffé contenu dans la jauge. Il ne faut pas que la température soit trop élevée pour éviter un dégagement trop brusque de gaz, toutefois on a une assez grande latitude : le plus souvent on se tient entre 50° et 90°, mais quelques fabricants dépassent 100°.

Parfois, on introduit le sel et l'acide en même temps : dans ce cas, il se produit un dégagement très violent, et il faut déterminer un tirage puissant pour que les vapeurs ne refoulent pas par la porte de travail.

L'ouvrier mélange de suite la charge, en la brassant au moyen d'une sorte de râteau dont la tige traverse une plaque mobile bouchant la porte de travail. Il se

produit au début une vive effervescence et la matière tend à déborder. En Angleterre, les ouvriers ont l'habitude d'abattre la mousse produite au moyen de quelques cuillerées d'huile ou de graisse.

On introduit souvent dans le mélange le sulfate acide provenant de la décomposition du nitrate de soude. On a soin de le concasser grossièrement pour faciliter son incorporation dans la masse : toutefois, on ne doit pas en employer plus de 10 pour 100, sans cela on retrouverait dans le sulfate des morceaux mal décomposés. Naturellement on tient compte de l'acide libre ainsi introduit dans la charge.

Pour assurer la décomposition de la masse de sel, en multipliant les surfaces de contact, l'ouvrier la brasse environ tous les quarts d'heure, au moyen d'un râble en fer de $4^{m},5$ à 5 mètres de longueur. Il a soin d'empêcher la formation de croûtes sur la fonte. Quand ce travail est mal fait, il se forme des rognons emprisonnant un noyau de sel non décomposé. Il reste donc de l'acide libre qui attaque énergiquement la fonte de la cuvette, et le sulfate est souillé de fer. Lorsque la masse est brassée, on referme la porte de travail, et on la bouche en tassant un peu de sel au-devant. On peut aussi employer le système d'étriers et de vis de pression usité pour les cornues à gaz.

A mesure que la décomposition avance, la charge perd de sa fluidité, et au bout d'un temps qui varie de une demi-heure à trois heures, suivant son importance, elle finit par devenir pâteuse et opposer une certaine résistance au brassage.

L'ouvrier chargé du service de la cuvette doit régler son travail de façon que sa cuite soit achevée lorsque la calcine est vide et prête à la recevoir. Cela est surtout facile lorsque la cuvette a son foyer spécial. Avec les fours à moufle chauffant la cuvette par leur chaleur perdue, on est souvent en retard ; cela vaut encore mieux que d'être en avance pour éviter l'attaque prolongée de la fonte par le sulfate acide.

Une fois le four libre, l'ouvrier soulève le registre formant le pont, et fait passer la matière sur la sole de la calcine.

Toutefois, dans quelques usines, on opère un peu différemment pour ménager la cuvette, qui doit alors être beaucoup plus grande, de façon à contenir une cuite de 900 kilogrammes de sel. On fait passer toutes les heures la moitié de la cuite dans la calcine, et on charge de nouveau 470 kilogrammes de sel avec la quantité d'acide correspondante : on évite ainsi d'exposer le métal à de brusques variations de température.

Pendant que l'ouvrier de la cuvette fait passer sa cuite dans la calcine, le calcineur la distribue sur la sole, et l'étend aussi uniformément que possible, au moyen de râbles introduits par les portes de travail. La charge doit être encore suffisamment liquide pour s'étaler facilement sur la sole. Toutefois, si la décomposition dans la cuvette n'a pas été assez prolongée, la calcine est promptement détériorée. Les ouvriers à la tâche ont toujours une tendance à faire faire plus de travail à la calcine qu'à la cuvette, parce qu'ils arrivent ainsi à une plus grande production de sulfate, mais il en résulte une consommation plus grande d'acide sulfurique, en même temps que l'acide chlorhydrique est moins fort et moins pur, et que le sulfate contient plus de sel. On est amené à frapper l'ouvrier de retenues quand le sulfate contient un excès de sel, afin de le forcer à bien conduire la première décomposition.

Dans la calcine, la transformation du sel marin en sulfate de soude s'achève sous l'influence d'une température élevée atteignant le rouge cerise : l'acide chlorhydrique, l'eau et l'acide sulfurique en excès achèvent successivement de se dégager.

Pour activer la décomposition, le calcineur brasse fréquemment le mélange à des intervalles réguliers, de façon à exposer toutes les parties à la chaleur, et à détruire les agglomérations ou *grappes*, dont l'intérieur contient presque toujours un noyau de sel non décomposé. Il se sert pour cela soit d'un râteau, soit d'une spatule.

Dans les fours à flammes, l'étalage de la matière et le brassage sont beaucoup plus faciles que dans les fours à moufle, car, malgré l'épais brouillard d'acide qui se dégage au début, la flamme éclaire encore suffisamment pour permettre de distinguer les différents points de la masse, et de diriger les outils sur les points où le travail est reconnu nécessaire. Dans les fours à moufle, où la chaleur n'agit qu'à travers les parois, fortement refroidies par la charge, la matière n'est qu'incomplètement éclairée, surtout au début, et le brassage est plus difficile. Il faut donc forcer le chauffage au commencement. Il est cependant essentiel que la matière ne vienne pas à fondre, ce qui arrive facilement lorsqu'elle séjourne trop longtemps dans le voisinage de l'autel. Le sulfate pauvre est, sous ce rapport, plus difficile à travailler que le riche, car il est plus fusible.

La calcination est achevée lorsque le brassage ne détermine plus de dégagement de vapeurs. Elle est généralement terminée au bout de trois ou quatre heures. A ce moment la température doit avoir atteint le rouge vif. L'ouvrier calcineur retire alors la matière au moyen d'un râteau plein, et la fait tomber dans la cave si le

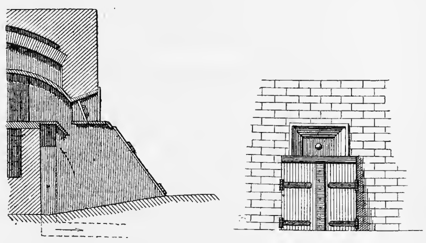


Fig. 226. Fig. 227.

four en est muni, ou dans des brouettes en fer. Dans ce cas le travail est très pénible, car il se dégage des vapeurs abondantes d'acide sulfurique anhydre si le sulfate est riche, mélangé d'acide chlorhydrique, si le sulfate contient 3 ou 4 p. 100 de sel non décomposé. Pour éviter que ces vapeurs incommodent trop les ouvriers,

on recouvre parfois le devant du four avec une grande hotte communiquant soit avec les tours à condenser, soit avec la cheminée d'appel. Malgré ces précautions, il se dégage toujours beaucoup de vapeurs acides qui, par les temps humides, forment un brouillard épais.

Les figures 226 et 227 représentent un modèle de cave que l'on peut adapter aux fours à moufle. Le sulfate y tombe par un orifice ménagé devant la porte de travail, et les vapeurs acides se rendent dans un carneau communiquant soit avec les condenseurs, soit avec la cheminée d'appel. Le sel se refroidit dans cet étouffoir pendant la calcination de la cuite suivante, et on l'en retire par deux portes battantes pratiquées dans la partie antérieure. Outre l'avantage de la salubrité, ce dispositif a encore le mérite de protéger contre les vapeurs acides les ferrures du four, et la charpente des ateliers : il n'entraîne qu'une faible augmentation de main-d'œuvre.

Le sulfate chaud présente, au sortir du four, une coloration jaune citron due au fer qu'il contient : cette coloration disparaît par le refroidissement. Le fer est le plus souvent à l'état de sulfate presque incolore à froid; toutefois, quand la chaleur a été trop forte, il se trouve transformé en oxyde brun.

Le sulfate calciné se présente soit en grains de la grosseur d'une noisette, soit en poudre fine. En Angleterre, on tient à l'avoir en cet état.

Fabrication du sulfate de soude dans les fours mécaniques. — Dans les appareils que nous venons de décrire, la réussite de l'opération et la conservation du matériel dépendent de l'habileté de l'ouvrier et de l'attention qu'il porte à son travail. Nous avons vu quels soins minutieux il faut pour que les cuvettes en fonte résistent longtemps aux causes de rupture auxquelles elles sont exposées. De plus le travail des fours à sulfate exige une main-d'œuvre assez considérable. En Angleterre, les fours à moufle sont habituellement desservis par trois hommes. L'un fait le service complet de la cuvette, il amène le charbon et le sel, jauge l'acide, surveille le feu et vide la cuvette; deux calcineurs dirigent le feu de la calcine, brassent le sulfate, le déchargent et l'enlèvent : ces fours ainsi menés produisent 4150 kilogrammes de sulfate en 12 heures (avec cinq cuites de 750 kilogrammes de sel). Les fours à réverbère n'emploient qu'un homme pour la calcination quand la charge est de 400 kilogrammes : on peut faire une cuite à l'heure, soit produire en douze heures 5300 kilogrammes de sulfate.

On a essayé de remplacer le travail de l'homme par celui de machines. Les premiers fours mécaniques ont été construits par MM. Jones et Walsh. L'opération tout entière se fait dans un seul appareil, qui consiste en une cuvette de fonte, de plusieurs pièces, reposant généralement dans une cuvette de tôle, pour éviter les fuites de sulfate acide. Cette cuvette est chauffée par dessus, ce qui diminue beaucoup les chances de rupture. Elle est recouverte par une voûte surbaissée, traversée par un arbre vertical mû mécaniquement; cet arbre porte quatre bras en fer raidis par des tendeurs et munis de brassoirs en fer, disposés à des distances différentes du centre de façon à remuer régulièrement la masse sur toute la surface. Deux ouvreaux servent à charger le sel et à sortir la cuite.

Un des principaux inconvénients de ce type de fours consiste en ce que la construction de l'agitateur empêche de baisser assez la clef de la voûte pour per-

mettre d'entretenir dans le four la température de 400 à 450° nécessaire, sans

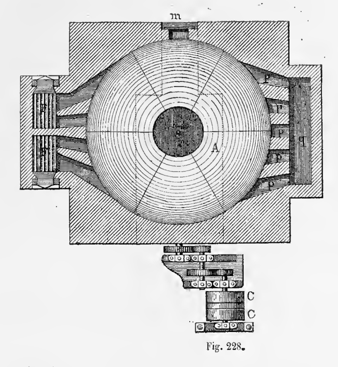


Fig. 228.

dépense exagérée de combustible. Les inventeurs ont breveté depuis un four à sole tournante et à brassoirs fixes qui permet d'éviter cet inconvénient.

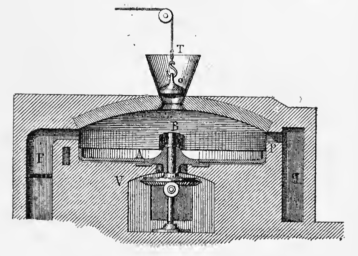


Fig. 229.

M. Goodman, de Newcastle, a heureusement modifié ce premier type (fig. 228 et

229). Le double foyer F est un peu écarté de la façade du four de façon à permettre de construire une voûte beaucoup plus surbaissée qui retient mieux la chaleur. La cuvette A, qui a 4m,88 de diamètre, est formée de 6 pièces boulonnées et contenues dans une cuvette de tôle ; elle repose sur une voûte V ; au centre, passe un arbre vertical B, protégé par une enveloppe de fonte et commandé, par en dessous, par un double jeu de courroies CC, de façon à pouvoir tourner dans un sens ou dans l'autre. Les brassoirs sont en fonte, ils sont calés sur la tête de l'arbre. Ils sont construits de façon que, dans un sens, ils brassent la matière, et, dans l'autre sens, ils la poussent vers la circonférence; un ouvreau *m*, fermé pendant le travail, sert à prélever des échantillons et à enlever le sulfate.

On charge dans ce four cinq tonnes de sel à la fois par la trémie T, fermée par l'obturateur conique O. L'acide est introduit latéralement par deux tuyaux de plomb qui pénètrent par-dessus les bords de la cuvette. On verse d'abord les 4/5 de la quantité nécessaire, puis, au bout d'un quart d'heure de brassage, on analyse le produit, et on détermine ce qu'il faut encore verser. On peut ainsi corriger les dosages en cours de marche, en ajoutant soit du sel, soit de l'acide.

La température nécessaire à l'opération est 475° seulement, au lieu d'environ 650°.

L'acide chlorhydrique se dégage avec régularité et sans effervescence ; il s'échappe, mêlé aux gaz de la combustion, par les carneaux *p* et le canal *q* pour se rendre aux appareils de condensation, Les fuites par les ouvreaux sont nulles. D'ailleurs, en cours de marche, on n'a qu'à prendre les échantillons par un petit regard.

Grâce à la régularité de l'opération et à la perfection du mélange, il faut, paraît-il, moins d'acide sulfurique, pour assurer la décomposition complète, que dans les fours ordinaires : cette économie atteindrait 5 pour 100.

La cuite dure cinq à six heures. Le sel obtenu est très pur, et se présente en poudre fine sans morceaux (grappes).

Un seul ouvrier peut faire complètement le service d'un four, amener le sel et décharger le sulfate; il y a donc une grande économie de main-d'œuvre. A cause de la parfaite calcination du produit, il ne se dégage que très peu de vapeurs acides lors du déchargement.

Le point faible de ce type de fours consiste dans le mélange de la totalité des vapeurs chlorhydriques avec les gaz du foyer. Toutefois cet inconvénient est moins grave qu'avec les fours ordinaires, à cause de la grande régularité du dégagement, et de la température relativement basse que possèdent les gaz à la sortie du four : on arrive, avec un bon dispositif, à ne laisser échapper par la cheminée que des traces d'acide (environ 2mg,25 par mètre cube) : sous ce rapport le four Jones ou Goodmann peut donc parfaitement se mesurer avec les anciens. Malheureusement, on ne sait pas si, dans les usines anglaises qui l'emploient, on obtient de l'acide aussi fort qu'avec les fours ordinaires. M. Lunge rapporte les résultats obtenus dans l'usine Vorster et Grüneberg de Kalk, où l'on fabrique par jour 7,5 tonnes de sulfate de potasse avec le chlorure de potassium dans le four Jones. Le chlorure employé contenait de 10 à 15 pour 100 de sulfate, et de 5 à 6 d'eau. En admettant, pour richesse moyenne, 85 pour 100 de chlorure de potassium pur, on devait, pour 100 kilogrammes de sulfate fabriqué, obtenir 36 kilogrammes de gaz chlorhydrique pur. En octobre 1878, on retirait des appareils de condensation un

poids d'acide chlorhydrique égal au poids du sulfate, la première moitié marquant 20° B, l'autre 18° à 19°, ce qui correspond à 2175 kilogrammes d'acide chlorhydrique à 19°,25 ou 29 pour 100 du poids du sulfate, au lieu de 36. On ne condense que 80 pour 100 de l'acide chlorhydrique. Les appareils de condensation employés consistaient en quatre auges de pierre d'environ 6 mètres carrés de surface, et en une tour à coke de 4 mètres carrés de section, et de 20 mètres de haut.

MM. Cammack et Walter ont construit un autre type de four mécanique destiné à la production continue du sulfate de soude. (Figure 230.) Il consiste en un long cylindre de fonte A de 6^{m},30 de longueur, tournant sur quatre galets B, et mis en mouvement par une couronne dentée D actionnée par le pignon C. Sur la plus grande partie de sa longueur il est chauffé par les gaz du foyer F, qui circulent dans le grand carneau en maçonnerie G et s'échappent ensuite par la cheminée H. Le cylindre tourne, à ses extrémités, à frottement doux, dans deux têtes fixes en fonte I et K.

Le sel chargé dans la trémie L est poussé continuellement dans le cylindre par une hélice contenue dans le canal M, qui reçoit également l'acide sulfurique amené par le tuyau N. Les deux réactifs arrivent donc mélangés dans l'intérieur du cylindre. Un arbre en fer très fort N, armé de palettes en fer disposées en hélice, tourne dans l'intérieur du cylindre et près de la paroi, en sens opposé du mouvement du cylindre lui-même. Les palettes sont posées de façon à pousser la matière vers le foyer et l'orifice de sortie S pratiqué dans la partie inférieure de l'obturateur I. On a soin que le sulfate de soude bouche toujours cet orifice pour éviter les rentrées d'air. L'acide chlorhydrique s'échappe par le tuyau T, et est conduit par des tubes en poterie aux appareils de condensation.

Un four tournant de cette dimension doit produire journellement 8 tonnes de sulfate.

Cet appareil est très ingénieux; mais il est encore douteux que le mécanisme résiste bien aux conditions d'usure auxquelles il est exposé. Si l'on réussit à le rendre pratique, on obtiendra un acide très pur et très facile à condenser, spécialement propre à servir dans le procédé Deacon, à cause de la régularité de son dégagement.

M. Maclear a construit et installé dans l'usine Tennant de Saint-Rollox, après Glascow, un four mécanique (fig. 231) qui rappelle par ses traits principaux le four à carbonater du même inventeur. Dans ce four, bien que la production soit continue, l'opération est scindée en deux comme dans les fours à travail manuel.

La sole du four, légèrement conique, en briques réfractaires bouillies dans le goudron, est montée dans une capsule de fonte, mobile sur le pivot B et les galets C, et munie d'une couronne dentée actionnée par le pignon D. Tout autour règne une couronne creuse en fonte *a* formant joint de sable pour empêcher la sortie des vapeurs acides.

Le four est chauffé par un foyer F, et les gaz de la combustion, après avoir traversé la coupole, s'échappent avec les vapeurs acides par deux cheminées latérales G.

Le sel est introduit d'une façon continue par une trémie H et un mécanisme

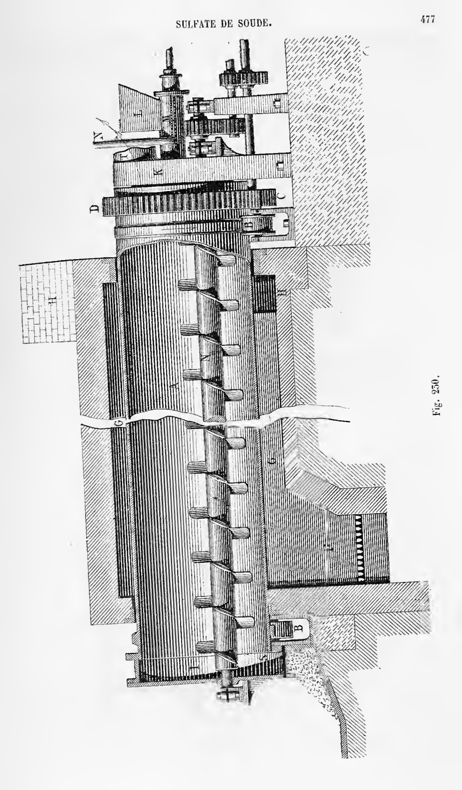


Fig. 250.

distributeur I à mouvement variable : il tombe dans une cuvette centrale J, où il se

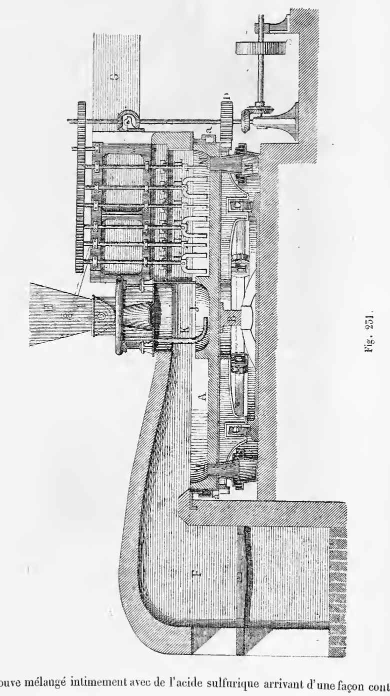


Fig. 231.

trouve mélangé intimement avec de l'acide sulfurique arrivant d'une façon continue

par le tuyau K. La masse pâteuse résultant de la réaction déborde de ce vase et arrive dans le deuxième compartiment du four. Là, à chaque tour de la cuvette, il rencontre des brassoirs L mûs par un système d'engrenages logé entre les deux cheminées; il est ainsi en contact constamment renouvelé avec les gaz chauds, et, arrivé finalement à la circonférence, il tombe par les ajutages M dans une rigole N à joint étanche.

Lorsque l'opération est bien conduite, il ne se dégage par trace de vapeurs du sulfate ainsi défourné, et les ouvriers de l'usine Tennant arrivent à se guider dans l'addition d'acide rien que par l'aspect du sulfate.

D'après M. Maclear, on peut parfaitement traiter dans son four du sel gemme égrugé sans rencontrer les inconvénients que nous avons signalés à propos de l'emploi de cette matière première dans les fours à cuvette. Avec du sel blanc ordinaire, on arriverait couramment à produire du sulfate à 97 pour 100. L'échantillon moyen, pris sur 55 tonnes de sulfate résultant du travail de 36 heures, avait la composition suivante :

Sulfate de soude	97,96
Acide sulfurique (SO^3,HO)	0,53
Chlorure de sodium	0,10
Sulfate de chaux	1,16
Matières insolubles (contenant $0,09Fe^2O^3$)	0,25
	100,00

La teneur ordinaire en sel non décomposé serait 0,35 pour 100.

Le four Maclear construit à Saint-Rollox avait travaillé 153 jours (au 28 juin 1881) et produit 24 tonnes par jour. Il a $6^m,40$ de diamètre extérieur : en déduisant la surface de la cuvette centrale et l'épaisseur de la bordure ($0^m,50$), il reste pour la superficie de la calcine $21^{mc},36$. On produit donc de 46 à 47 kilogrammes de sulfate par mètre carré et par heure, ce qui dépasse beaucoup le rendement des autres fours.

On peut à volonté produire le sulfate en poudre fine, recherché dans les glaceries, ou en grains cohérents, forme plus convenable pour les fours à soude, et moins propice à l'entraînement. On n'y trouve pas de *grappes*.

La régularité de l'opération favorise la condensation de l'acide chlorhydrique, que l'on obtient à haut degré, sans avoir à recourir à l'emploi de tours de lavage pour retenir les dernières traces.

FABRICATION DU SULFATE DE SOUDE PAR LA RÉACTION DE L'ACIDE SULFUREUX ET DE L'AIR SUR LE CHLORURE DE SODIUM. PROCÉDÉ HARGREAVES.

En 1855 M. Robb a breveté la réaction d'un mélange d'air et d'acide sulfureux sur le chlorure de sodium. Il se proposait de fabriquer ainsi le sulfate de soude et soit l'acide chlorhydrique, soit le chlore, suivant qu'il employait les gaz humides ou secs. La transformation dans ce dernier cas était très incomplète.

En 1858 M. Mesdach prit en France un brevet analogue.

En 1871 M. Konigs brevetait un procédé analogue.

Dans ces premiers essais, fondés d'ailleurs sur une idée très judicieuse, la mauvaise disposition des appareils détermina l'insuccès.

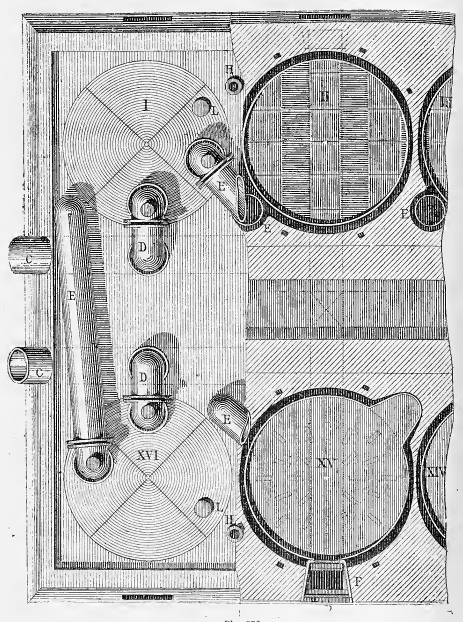


Fig. 232.

MM. Hargreaves et Robinson ont enfin réussi à vaincre les difficultés que présente

cette nouvelle méthode, à la suite de longues et savantes études, et doivent être considérés comme les véritables auteurs du procédé à l'acide sulfureux. Leur premier brevet date du 6 janvier 1870.

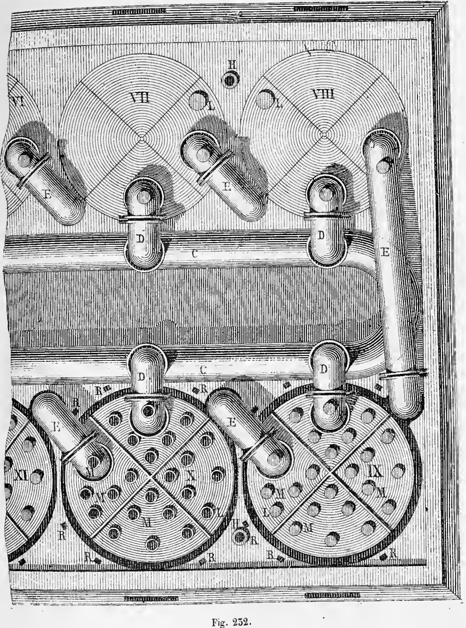


Fig. 232.

La théorie du procédé est des plus simples.

Si l'on fait réagir au rouge naissant (450°) du gaz acide sulfureux, de l'air et de la vapeur d'eau sur du sel marin, il se produit du sulfate de soude et de l'acide chlorhydrique :

$$SO^2 + O \times HO + NaCl. = NaO. SO^3 + HCl.$$

Mais la description des appareils employés va montrer à quelles difficultés pratiques durent se heurter les inventeurs, et l'on peut dire que ce procédé aura encore à subir de nombreux perfectionnements au point de vue de l'utilisation du combustible.

Le sel employé à cette fabrication peut être soit du sel de chaudières, soit du sel gemme. Toutefois, comme celui-ci est rarement assez pur, on n'en mélange, en Angleterre, qu'un quart dans la masse. On doit chercher à amener le sel à l'état de morceaux durs, poreux, ayant environ 40 millimètres de diamètre. Actuellement, dans les pays où l'on a du sel gemme assez pur, on arrive à l'employer directement, en se bornant à le broyer à la grosseur convenable. De nombreux dispositifs ont été adoptés pour l'emploi du sel en menus fragments : moulage en briquettes creuses ou perforées, humectation à l'eau, à la vapeur, ou au sulfate de soude, suivie d'un séchage sur des plaques de fonte, ou dans une étuve traversée par une sorte de noria qui portait le sel à sécher, emploi de couteaux mécaniques pour diviser ensuite les galettes. Ces divers dispositifs ont été successivement abandonnés comme inutiles.

Le sel à l'état convenable est porté dans des cylindres en fonte, où il reste jusqu'à complète transformation en sulfate. Le nombre minimum de cylindres à employer est de huit; les installations nouvelles en comprennent un plus grand nombre ; dans les Atlas-Works, à Widness, il y en a vingt en deux séries contiguës. M. Hargreaves paraît donner la préférence aux batteries de seize cylindres.

Les batteries d'appareils sont disposées de façon que l'on puisse faire un travail méthodique, chaque cylindre devenant alternativement le premier de la série, puis occupant toutes les positions intermédiaires, et devenant finalement le dernier. L'acide sulfureux entre toujours dans le cylindre dont le contenu est sur le point d'être complètement transformé en sulfate, et sort par le cylindre qui a été, en dernier lieu, chargé de sel frais, après avoir successivement traversé tous les cylindres intermédiaires, où la transformation du chlorure de sodium en sulfate est de moins en moins avancée.

Les figures 232 et 233 représentent l'installation d'une batterie de 16 cylindres. On donne généralement à ces immenses appareils un diamètre de 15 pieds anglais (4m,570) et une hauteur de 12 pieds (3m,655). Le fond est formé par une dalle de fonte, la partie cylindrique est en deux pièces simplement superposées ; le couvercle consiste en quatre dalles de fonte tubulées, reposant sur un croisillon en fonte qui porte sur des saillies venues de fonte avec l'enveloppe. Ces cylindres sont enfermés dans deux massifs de maçonnerie séparés par une voûte, sur les reins de laquelle court un gros tuyau de fonte CC qui amène directement l'acide sulfureux des fours à pyrite. Ce tuyau est protégé contre le rayonnement en bas par la maçonnerie, extérieurement par une épaisse couche de cendres, tandis que du côté du cylindre, il forme la paroi des cheminées de chauffage : la couche de cendres forme une enveloppe deux fois moins conductrice que ne le serait une garniture de briques ; elle a de plus l'avantage de ne rien coûter et de ne pas charger la maçonnerie. La con-

duite d'acide sulfureux peut communiquer avec chaque cylindre par un raccord courbe D. Le bas de chaque cylindre est relié avec le haut du suivant par le tuyau E.

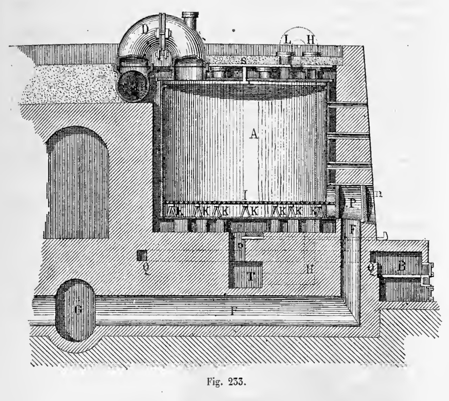


Fig. 233.

En cours de travail, les tuyaux D sont fermés, sauf celui qui aboutit au cylindre formant le nº 1 de la série, c'est-à-dire dont le continu est le plus complètement transformé en sulfate, et l'acide sulfureux passe uniquement par ce tuyau. Il traverse ce cylindre (XIII p. ex.) de haut en bas, puis remonte par le tuyau E correspondant en haut du XIIe cylindre, et les traverse ainsi jusqu'au XVe en suivant toute la série (XI, X,.... II, I, XV), et sort enfin par un ouverture F pratiquée dans la porte de déchargement; il suit le canal FF qui l'amène au collecteur commun G aboutissant aux exhausteurs.

Le contenu des cylindres (chlorure de sodium ou sulfate de soude) repose sur un système de grilles en fonte I, supportées par des chevalets R, ou des trépieds, que l'ouvrier fait tomber facilement en enlevant des viroles qui relient les pieds de sorte que la grille culbute sur le fond, et permet de décharger le sel.

Quand on a reconnu que le travail est achevé dans le treizième cylindre, on fait arriver l'acide sulfureux dans le douzième, tandis qu'on ferme le tuyau D et le tuyau E correspondant au treizième. On ouvre la porte de déchargement P, et on met la tubulure L en communication avec la cheminée de l'usine par le tuyau H, pour éliminer le contenu gazeux du cylindre. Au bout d'une heure ou une heure et demie,

on décharge rapidement le contenu du cylindre, on remonte la grille, on ferme la porte de vidange avec l'obturateur *n;* on remplit le plus vite possible le cylindre avec du sel chaud en le versant par les tubulures L et M; on ferme ces tubulures, et le cylindre rempli de sel devient le dernier de la série, tandis qu'il était primitivement le premier.

Il faut avoir grand soin que les ouvriers, chargés de ces manœuvres, ouvrent et ferment les conduits convenables; car, si on laissait arriver l'acide sulfureux tel qu'il sort des fours à pyrite dans le cylindre récemment chargé et porté à la température convenable, la réaction serait tellement intense que le contenu fondrait et se transformerait en une masse cohérente et imperméable. Pour éviter cet inconvénient, il faut porter le plus vite possible le cylindre de queue à la température de 450° nécessaire à la réaction, de façon que les fragments de sel soient recouverts d'une croûte de sulfate de soude, maintenant leur forme, pendant que ce cylindre est encore le dernier de la série, et ne reçoit que de l'acide sulfureux assez étendu pour qu'il ne réagisse que lentement sur le sel. La croûte de sulfate va ensuite en augmentant, à mesure que le cylindre devient plus voisin de l'arrivée des gaz.

Pour éviter les fausses manœuvres, qui, dans cet appareil, entraînent des conséquences d'autant plus graves que l'on agit sur des masses très considérables, les inventeurs ont voulu que l'ouvrier qui aurait manqué à son devoir fût gêné par les émanations gazeuses, et que, par le fait même, le chef d'atelier pût trouver, au premier coup d'œil, le point où une manœuvre aurait été mal exécutée.

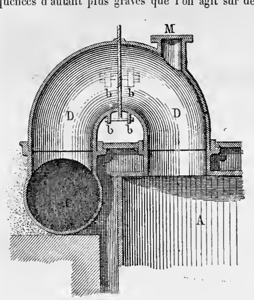


Fig. 234.

Au lieu donc de déterminer les mouvements de gaz dans les tuyaux au moyen des soupapes ordinaires, qui, d'ailleurs, eussent été d'un emploi difficile, tant à cause de la haute température des gaz que de leur action chimique sur le métal des obturateurs, ils ont adopté d'abord la disposition représentée (fig. 234). Le tuyau D est en deux pièces, et, quand on veut empêcher le passage des gaz, on interpose entre elles une plaque de tôle pleine qui est maintenue en place par les oreilles et boulons *b*. On lute le pourtour avec un mélange de pâte de chaux et de sel. Cette disposition demande une certaine manipulation, mais on est sûr que, si la fermeture n'est pas étanche, le gaz se répand dans l'atmosphère, sans pouvoir passer directement dans les cylindres nouvellement chargés, et produire l'accident signalé ci-dessus. Quand on veut ouvrir la communication, on remplace l'écran plein par un écran percé luté de la même façon. Les ouvertures M prati-

quées dans les branches des tuyaux D fixées sur les cylindres servent à introduire le sel, au-dessous de ces tuyaux, de façon à égaliser la charge.

On voit, sur les figures 232 et 233, que la porte de déchargement P est à double fermeture : la plaque *n* est fermée sauf pour la vidange ; quant à la plaque *m*, elle est posée à tous les cylindres sauf au dernier, de façon à forcer les gaz à remonter par les tuyaux E dans le cylindre suivant : au cylindre de queue cette plaque est enlevée pour permettre aux gaz épuisés d'acide sulfureux, et chargés d'acide chlorhydrique, de se rendre aux appareils de condensation.

Dans d'autres appareils récents, la conduite d'acide chlorhydrique est en l'air : l'ouverture et le canal F ainsi que le conduit G sont supprimés, et l'on établit la sortie par l'interposition d'un coude mobile entre le tuyau E du dernier cylindre et la conduite d'acide chlorhydrique. Une manœuvre semblable sert à mettre en communication les cylindres ensemble ou avec le canal C, sans recourir au dispositif décrit ci-dessus.

Ainsi les gaz pénètrent toujours dans chaque cylindre par le haut, et s'échappent en bas. Ce point doit présenter une grande importance au point de vue de la régularité de l'opération. En effet, dans des appareils aussi vastes, il est très difficile de maintenir une régularité parfaite de température. Si les gaz arrivaient par le bas, les parties les plus chaudes constitueraient de véritables cheminées d'appel à l'égard des parties froides, et détermineraient un passage plus rapide des gaz que dans celles-ci ; la réaction y serait donc plus vive, et, comme elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur, et que l'acide chlorhydrique est plus léger que l'acide sulfureux dans le rapport de 1,63 à 2,86, l'irrégularité de marche irait continuellement en s'accentuant. Si, au contraire, les gaz se meuvent de haut en bas, les irrégularités de température se trouvent compensées par la tendance ascensionnelle des gaz chauds.

Le mouvement des gaz dans ces cylindres est déterminé par un aspirateur à jet de vapeur, ou, ce qui paraît préféré jusqu'ici, par un exhausteur mécanique, dont les paliers sont refroidis par un courant d'eau. La pompe Root, construite en fonte pour cet usage, se prête parfaitement, par la simplicité de ses organes, à ce genre de travail. Il est essentiel de l'actionner par une machine à vapeur spéciale et d'une construction mettant à l'abri de dérangements fréquents ; car, dès que le moteur s'arrête, le tirage est supprimé dans les fours à pyrite, l'allure de ceux-ci est donc immédiatement dérangée ; et, les conduites se refroidissant, il se condense de l'acide dans la pompe qui est usée rapidement.

La vapeur d'échappement de ce moteur est ensuite surchauffée au moyen des chaleurs perdues et envoyée dans la conduite d'acide sulfureux ; comme elle ne suffit pas, à elle seule, aux besoins de la fabrication, on peut considérer que le travail du moteur ne coûte rien. Théoriquement, il faudrait 125 kilogrammes de vapeur pour une tonne de sulfate, on compte en réalité sur une consommation de 200 kilogrammes, soit une combustion d'environ 28,6 kilogrammes de charbon (en admettant que 1 kilogramme de charbon vaporise 7 kilogrammes d'eau). Il y a intérêt à surchauffer la vapeur pour ne pas refroidir inutilement les cylindres à réaction ; on y arrive, sans dépense de combustible, en faisant passer la conduite de vapeur dans le canal de fumée du chauffage des cylindres, où les gaz ont une température de 450° environ ; la vapeur se trouve ainsi portée à un peu plus de 300°

avant d'être introduite dans la conduite d'acide sulfureux. Des essais tentés pour introduire directement la vapeur dans les fours à pyrite n'ont donné que de mauvais résultats ; l'allure des fours se trouvait dérangée.

La marche des fours à pyrite est la même que pour la fabrication de l'acide sulfurique : on s'attache à obtenir des gaz contenant 8 pour 100 d'acide sulfureux.

Une des grandes difficultés que comportait la mise en pratique de ce procédé consistait à chauffer économiquement et au point voulu ces batteries de cylindres, de façon à y maintenir une température aussi uniforme que possible. Il faut en effet faire pénétrer la chaleur de dehors en dedans, sans fondre le sel, et maintenir la masse pendant quatorze à seize jours à une température convenable, sans dépenser une trop grande quantité de combustible.

Il est vrai que, théoriquement, la quantité de chaleur mise en liberté par la réaction serait suffisante pour entretenir la température voulue et faire face même à une partie des pertes inévitables. En effet, d'après M. Hargreaves, pour une production de 1 kilogramme de sulfate, la combustion de la pyrite dégage 966 calories et la réaction dans les cylindres 589, soit en total 1555 calories disponibles. Les gaz, en sortant à la température de 300°, emportent 227 calories, et le sulfate déchargé 214, soit une perte de 441 calories. Il resterait donc 1114 calories pour faire face aux pertes par rayonnement et autres. M. Hargreaves a déterminé les pertes par rayonnement d'une batterie de 8 cylindres et conclu qu'elles sont supérieures au chiffre trouvé ci-dessus. Il faut donc un foyer extérieur pour maintenir la température convenable. D'ailleurs la chaleur dégagée dans la réaction étant, en théorie, plus que suffisante pour entretenir l'opération, et les pertes par rayonnement et par conductibilité variant comme la surface des appareils, on conçoit aisément que plus on augmente le volume des cylindres, et, par suite, plus on diminue le rapport de leur surface à leur volume, moins on devra consommer de charbon. C'est du reste ce qui résulte des essais successifs de fabrication : un des premiers appareils consommait deux tonnes de charbon par tonne de sulfate ; avec un appareil deux fois plus grand on descendit à 700 kilogrammes ; la série de 8 cylindres de l'usine de Dublin marche avec une consommation de 150 kilogrammes. Dans les usines d'Atlas Works C°, on a construit, comme nous l'avons vu, une batterie de 20 cylindres, en partant de ce principe que la consommation de combustible diminue et la production croît lorsqu'on augmente le nombre des cylindres. Les cylindres sont dos à dos, avec une seule porte de déchargement et un seul foyer, de façon à réduire le plus possible les surfaces conductrices et rayonnantes. M. Hargreaves comptait sur une consommation de 50 kilogrammes de charbon par tonne de sulfate : mais à la suite de modifications faites par les industriels, on consomme en réalité 66 kilogrammes.

Comme les cylindres n'ont pas besoin d'être chauffés d'une façon continue, chacun d'eux est muni de son foyer spécial B. Les gaz de la combustion circulent d'abord dans un carneau circulaire Q, puis s'élèvent, par six cheminées R, de 125 millimètres de côté pratiquées dans la maçonnerie, et arrivent dans l'espace limité entre le couvercle du cylindre et une grande dalle de fonte S recouverte d'une couche de 30 centimètres de sel ; ensuite ils redescendent tout autour du cylindre de façon à l'échauffer uniformément, passent sous le fond, et arrivent par le carneau U muni d'un registre dans le carneau traînant T. Lorsqu'on cesse de chauffer, on

ferme hermétiquement la porte du foyer et du cendrier ainsi que le registre de sortie, pour éviter les rentrées d'air froid.

Pour économiser autant que possible la chaleur, M. Hargreaves a modifié les fours à pyrite, de façon à supprimer autant que possible les armatures métalliques qui

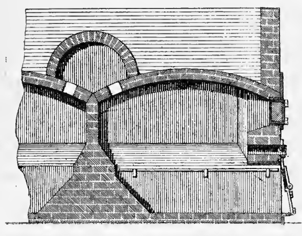


Fig. 235.

rayonnent beaucoup plus que la brique (fig. 235). Les fours sont disposés en batterie dos à dos ; la porte de chargement est dépourvue du cadre métallique qui, dans les fours ordinaires, pénètre dans l'intérieur, elle est protégée contre le rayonnement par une garniture non conductrice. Les parois extérieures sont épaisses de 460 mil-

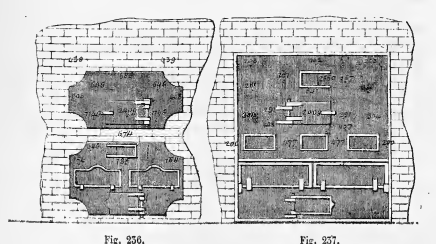


Fig. 236. Fig. 237.

limètres ; elles sont construites en briques ordinaires, avec une garniture en briques réfractaires de 120 millimètres seulement, dans le but d'économiser non seulement les frais de construction, mais aussi les pertes de chaleur, parce que la brique ordinaire est moins conductrice que la brique réfractaire. Le fond de la chambre à

combustion est moins élevé que le devant, et le canal collecteur est établi sur les retomhées des voûtes. Le mur de devant est assez élevé pour qu'on puisse recouvrir la voûte d'une couche de cendres de 600 millimètres. Enfin, l'armature métallique ne s'élève qu'à environ 75 millimètres au-dessus de la partie supérieure du cendrier.

M. Hargreaves a fait des expériences comparatives sur les pertes de chaleur dans les fours à pyrites de son système et du système anglais ordinaire. Les chiffres portés aux figures 256 et 237 représentent les calories rayonnées par décimètre carré et par vingt-quatre heures, mesurées au moyen d'un thermoradiomètre aux points marqués par une croix. Dans les fours à garniture métallique, employés par M. Hargreaves, chaque front rayonnait 159 600 calories par 24 heures, ce qui correspond à la chaleur dégagée par la combustion de 18^{kil},20 de charbon ; mais comme, dans les appareils à sulfate, la chaleur utilisable de 1 kil. de charbon ne doit pas dépasser 1350 calories, la perte pratique atteint 119 kilogr. par 24 heures. On peut dire que l'on peut éviter les trois quarts de cette perte, c'est-à-dire que l'on perd inutilement l'équivalent de 89 kilogr. de charbon par four, ou pour 12 fours 1068 kilogr. ; on doit donc brûler sous les cylindres 1068 kilogr. de charbon par 24 heures pour compenser ces pertes par rayonnement de la devanture du four[1].

Comme le contenu des cylindres doit être chauffé à 450° au moins pour que la réaction de l'acide sulfureux et de l'oxygène sur le chlore de sodium ait lieu, l'effet utile de la combustion du charbon est très faible, et n'atteint en moyenne que 14 pour 100. Il est d'environ 10 pour 100 dans le cylindre de tête, et de 20 pour 100 dans celui de queue. (Pour les chaudières à vapeur on admet d'habitude qu'il est de 50 à 80 pour 100, de 3 à 5 pour 100 dans les fours à puddler, presque nul dans les fours à fusion de l'acier.) Il est clair que l'on obtient le plus grand rendement calorifique en appliquant la source de chaleur à des matériaux à basse température ; c'est le cas de l'opération par la méthode Hargreaves, quand on surchauffe la vapeur avec la chaleur perdue du chauffage des cylindres, ainsi que nous l'avons indiqué ci-dessus.

Le procédé Hargreaves semble surtout appeler des perfectionnements au point de vue de la conservation et de l'utilisation de la chaleur. L'inventeur annonce dans ces prospectus que l'on emploie, en bonne marche, pour la production d'une tonne de sulfate, les quantités suivantes de houille :

Chauffage des cylindres	150 kil.
Production de la vapeur nécessaire aux réactions et aux machines	150
Séchage et chauffage du sel	40
	340

D'après ce qu'on sait des usines où l'on emploie ce procédé, la consommation de charbon serait supérieure à ce chiffre ; elle varie du reste dans de grandes limites

1. Il est possible que des fours à pyrite disposés pour éviter le plus possible les pertes de chaleur ne conviennent pas avec certaines qualités de pyrites fusibles, car la température doit être très élevée.

d'une fabrique à l'autre; on doit compter sur une consommation de 400 à 500 kil. de houille pour une production de 1000 kilogr. de sulfate, il est probable que cette proportion pourra être diminuée; en tout cas elle n'est pas actuellement bien inférieure à la consommation admise dans l'ancien procédé (500 à 600 kilogr.).

Il est évidemment essentiel de ne jamais laisser refroidir les cylindres; on doit donc vider et remplir les cylindres avec la plus grande rapidité. Le sel doit être introduit chaud, car s'il fallait l'échauffer dans le cylindre, non seulement on perdrait un temps très long, mais encore on risquerait de fondre la couche de sel en contact avec la fonte. Pour la même raison, on doit veiller à ne pas laisser refroidir les cylindres en cours de travail. Le sel une fois fondu devient imperméable aux gaz et il reste des noyaux non décomposés.

Le réglage de la température doit être un point très délicat de cette fabrication, d'autant plus qu'ainsi que l'a montré M. Boussingault, il peut se produire une réaction inverse, l'acide chlorhydrique commençant à attaquer les sulfates un peu au-dessus du rouge sombre. Par contre, un abaissement de température trop considérable ne produit pas des résultats moins défectueux; car, si, dans les derniers cylindres, la température s'abaisse assez pour qu'il se fasse des condensations, il se forme une solution de sel marin qui, en se desséchant ensuite, produit des croûtes imperméables aux gaz, et par suite il reste du sel non décomposé; de plus l'acide condensé attaque la fonte des appareils, et donne une solution ferrugineuse qui souille le sulfate.

Quand on travaille avec du sel gemme ferrugineux, on trouve un grand nombre de morceaux plus ou moins rougeâtres quand l'opération n'est pas bien conduite : cela provient de ce que l'oxyde de fer ne se transforme en sulfate incolore qu'après que tout le chlorure de sodium est décomposé.

On ne chauffe pas tous les cylindres à la fois; généralement il n'y a que quatre ou cinq foyers allumés.

Surveillance des réactions. — Pour se rendre compte des réactions, on détermine fréquemment la composition des gaz à l'entrée et à la sortie des cylindres. On dose l'acide sulfureux et l'acide chlorhydrique. Pour l'acide sulfureux, on fait le dosage au moyen de l'iode ainsi qu'il a été dit à propos de l'analyse des gaz des fours à pyrite (page); quant à l'acide chlorhydrique, on le retient dans une solution alcaline qui absorbe en même temps l'acide sulfureux; quand on a fait passer dans la liqueur un volume déterminé de gaz, on sature exactement l'excès d'alcali par de l'acide nitrique pur, puis on titre avec une solution normale de nitrate d'argent, en se servant du chromate de potasse comme indicateur.

On juge qu'une opération est terminée quand on trouve qu'un cylindre n'absorbe plus que 3 pour 100 d'acide sulfureux.

Condensation de l'acide chlorhydrique. — A la sortie de l'exhausteur, le mélange gazeux chargé d'acide chlorhydrique est dirigé par six ou huit séries de tuyaux en poteries, ayant $0^m,30$ à $0^m,40$ de diamètre. et un développement de 40 à 60 mètres dans un canal commun, où il arrive convenablement refroidi. Ce canal le conduit à une tour de condensation ordinaire.

L'acide chlorhydrique produit est très dilué; en effet, l'acide sulfureux devant

former 8 pour 100 du mélange gazeux à la sortie du four, les gaz du four à pyrite ont la composition suivante :

Acide sulfureux		8,00
Oxygène nécessaire à l'oxydation de l'acide sulfureux	4	10,32
Oxygène en excès	6,32	
Azote		81,68
		100,00

Quand la réaction est complète, les 8 volumes d'acide sulfureux et 4 volumes d'oxygène ont disparu et sont remplacés par 16 volumes d'acide chlorhydrique (équiv. en vol. 4).

La composition devient donc :

Acide chlorhydrique	16,00
Oxygène en excès	6,32
Azote	81,68
	104,00

L'acide chlorhydrique forme donc les 15,38 pour 100 du mélange gazeux, tandis que, dans les gaz des fours à moufle, il atteint en moyenne 45 pour 100, d'après M. Angus Smith. Cette grande dilution est, il est vrai, compensée au point de vue de la facilité de condensation par la parfaite régularité du dégagement, aussi arrive-t-on à ne pas laisser plus de 0,2 milligrammes d'acide chlorhydrique par litre de gaz, mais l'acide condensé dépasse difficilement 17° à 17°,5 B.

Cette grande dilution de l'acide chlorhydrique dans le gaz exclut l'emploi simultané du procédé Hargreaves et du procédé Deacon.

Qualité du sulfate. — Maintenant que le procédé Hargreaves a subi de nombreux perfectionnements, on obtient par son emploi du sulfate très riche titrant jusqu'à 98 ou 99 pour 100 lorsqu'on prend du sel raffiné comme matière première. La présence de fragments ferrugineux est rare quand on opère bien.

Comparaison entre le procédé Hargreaves et l'ancien procédé. — Les avantages du procédé Hargreaves sur l'ancienne méthode sont les suivants :

Économie d'emplacements et suppression des chambres de plomb.

Suppression de l'emploi du nitrate de soude[1].

Production de sulfate très riche, et peu ferrugineux.

Économie de main-d'œuvre et suppression d'ouvriers spéciaux, sauf pour les fours à pyrite.

Suppression des pertes d'acide sulfureux par suite des fuites, puisqu'il y a aspiration dans tous les appareils, et probablement utilisation meilleure du soufre, puisqu'il n'y a pas de transformation intermédiaire.

Peut-être économie de combustible, mais ce point est encore douteux.

Par contre, on lui reproche les frais énormes de première installation qu'il

1. Les fabricants comptent que cette économie compense les droits de licence.

entraîne, sans que le matériel tout en fonte représente une grande valeur, en cas d'arrêt de l'usine, et les risques de détérioration rapide que courent les appareils en cas de fausse manœuvre ; par suite, des chances d'entretien considérables ; enfin, le travail est très délicat et, comme on opère sur des masses énormes, les irrégularités de marche entraînent de grosses pertes.

COMPOSITION DU SULFATE DE SOUDE.

Le sulfate de soude tel qu'on l'obtient par la méthode ordinaire n'est jamais pur, les tableaux d'analyses suivants donnent une idée de sa composition :

	Sulfate Belge.		Sulfate d'Allemagne.			Sulfate Anglais.								Sulfate de la compagnie de Saint-Gobain.			Sulfate de Plan d'Aren pour soude.
	Cuvette en fonte.	Cuvette en plomb.	Nienbourg.	Lunebourg.	Oker.	Cuvettes en fonte.					Four à moufle.	Four à réverbère.	Appareil Hargreaves.	Ordinaire G pour soude.	Marque R pour soude et verriers.	Marque RR pour glaceries.	
	M. Chandelon.		M. Theil Kuhl.			M. Chandelon	Fabrique Muspratt à Liverpool.	M. Brown.	M. Tate.	MM Theil Kuhl et Linden.	M. Davis.			M. Naville.			
Sulfate de soude..........	94,10	95,29	96,45	95,19	84,56	93,15	96,51	96,22	95,25	93,10	94,39	96,14	97,82	92,83	96,48	97,60	95,11
— de chaux........	0,84	0,86	»	»	»	1,21	0,92	0,97	1,25	»	1,14	1,15	1,05	0,97	0,67	1,11	1,22
— de magnésie.......	0,35	0,77	»	»	»	»	»	0,29	»	»	»	»	»	»	»	»	0,65
— d'alumine..........	0,16	0,41	»	»	»	0,15	»	»	»	»	»	»	»	0,31	0,12	0,55	0,33
— de peroxyde de fer..	0,97	0,14	0,50	0,30	1,60	0,75	»	0,23	»	»	1,79	1,47	0,85	0,66	0,29	0,09	0,51
— de plomb........	»	0,05	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Silice....................	»	»	»	»	»	»	»	»		»	»	»	»	»	»	»	»
Sesquioxyde de fer........	»	»	»	»	»	»	0,19	»	0,50	0,40	»	»	»	»	»	»	»
Alumine..................	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Chlorure de sodium........	0,14	0,57	1,50	0 03	»	1,66	1,34	1,09	1,75	0,60	2,63	0,23	0,74	1,89	1,11	0,17	1,75
Acide sulfurique en excès...	2,52	1,30	0,17	2,67	10,60	1,44	0,62	0,88	1,00	»	0,95	1,82	0,02	1,42	0,81	0,19	1,00
Eau....................	0,48	0,29	0,84	1,74	2,94	1,28	0,19	»	0,25	4,50	0,09	»	»	1,52	0,66	0,36	0,81
Insoluble................	0,42	0,51	0,20	0,10	0,20	0,26	0,13	0,31	»	0,30	0,04	0,07	0,04	0,57	0,10	0,15	0,42
	99,98	99,99	99,66	100,03	99,90	99,90	99,90	99,99	100,00	98,90	101,10	100,86	100,52	99,97	100,24	100,20	99,80

Dans les analyses de sulfate allemand, au lieu de porter d'une part le sulfate de soude neutre, et d'autre part l'acide sulfurique en excès, le tableau d'analyses de M. Theilkuhl porte sulfate de soude et bisulfate de soude ; pour faire rentrer les résultats indiqués par le chimiste dans le tableau ci-dessus, nous avons admis que le bisulfate de soude était considéré comme ayant la formule $NaO,HO,2SO^3$. Le sulfate d'Oker a une composition exceptionnelle, vu l'absence de chlorure de sodium et l'excès tout à fait anormal d'acide sulfurique; il est probable qu'il s'agit simplement de sulfate acide provenant de la décomposition du nitrate de soude.

Dans le tableau ci-dessus, le fer est supposé à l'état de sesquioxyde si ce n'est pas parfaitement exact, il y a toujours aussi du protoxyde.

Raffinage du sulfate de soude. — Il est très rare qu'on ait besoin de sulfate de soude raffiné, on ne l'emploie guère que pour les usages pharmaceutiques.

Pour purifier le sulfate de soude, on le dissout dans de l'eau tiède à 32°. La dissolution opérée, on ajoute un léger excès de lait de chaux pour saturer l'acide sulfurique libre et précipiter complètement le fer que l'on a fait passer à l'état de peroxyde au moyen d'une addition de chlorure de chaux. Les liqueurs clarifiées et décantées laissent cristalliser du sulfate de soude presque pur, que l'on obtient en aiguilles fines, rappelant la forme du sulfate de magnésie, en troublant légèrement la cristallisation. Une agitation trop forte produirait un magma cristallin. On peut aussi retirer le sulfate à l'état anhydre par évaporation.

D'après M. Jackel, le prix de revient de 1000 kilogrammes de sulfate raffiné anhydre s'élève à Stolberg à 253 francs.

RENDEMENTS DE LA FABRICATION.

Rendement du sel en sulfate de soude. — Théoriquement, 100 parties de chlorure de sodium pur fournissent 121,35 parties de sulfate de soude anhydre. Dans l'industrie, le sel contenant toujours des impuretés et de l'humidité, on n'atteint jamais un rendement aussi élevé. Il y a toujours d'ailleurs des pertes provenant des manipulations et de l'entraînement du chlorure de sodium ou d'acide sulfurique par le gaz des fours, et d'une décomposition incomplète. En moyenne, les résultats varient de 106 à 112 avec du sel ordinaire ayant de 5 à 7 pour 100 d'humidité. Le professeur Chandelon cite en 1870 pour l'usine de Risle le rendement de 115 et pour l'usine de Floreffe le rendement de 116, mais il est probable que le sel est supposé sec. D'ailleurs, pour comparer les rendements, il faudrait avoir toujours l'analyse du sel pour servir de terme de comparaison. Les sels des salines de l'Ouest, par exemple, n'ont pas un rendement égal à celui des salines du Midi, n° 2, et celui-ci est inférieur au sel gemme de l'Est; ces différences s'expliquent par la présence ou l'absence du chlorure de magnésium qui donne de l'hygrométricité au sel qui en contient.

Pour comparer les rendements, il faudrait aussi avoir la composition du sulfate produit; dans le sulfate pour verreries, on tolère, en effet, jusqu'à 5 pour 100 de sel non décomposé, tandis que dans le sulfate pour soude on n'admet en général que 0,5 à 1,5 pour 100.

Rendement du soufre en sulfate de soude. — Dans un certain nombre d'usines on calcule les rendements en sulfate en prenant pour base le soufre mis en œuvre. Dans ce cas, il est évident que d'une usine à l'autre il doit y avoir de grandes variations; nous avons vu, en effet, combien le rendement du soufre en acide sulfurique est différent.

De plus, nous avons déjà signalé que les fours à moufle consomment généralement moins d'acide sulfurique que les fours à réverbère.

En théorie, 100 de soufre réellement brûlé fourniraient 445,75 de sulfate de soude.

Quand on travaille avec les fours à moufle, on atteint, par un excellent travail, un rendement de 425 à 430 kilogr. de sulfate riche avec 100 kilogrammes de soufre réellement brûlé. Dans les usines de la Tyne, où l'on emploie les fours à réverbère, le rendement calculé sur la même base est d'environ 405. L'économie réalisée par l'emploi des fours à moufle peut donc atteindre 4 à 5 pour 100 ; mais en moyenne elle est de 2,5 environ.

Consommation de combustible. — Les écarts dans la consommation de la houille ou du coke sont encore plus grands, suivant la production journalière que l'on demande à chaque four. Ainsi, dans une usine anglaise, on brûle l'énorme proportion de 151 kilogrammes de charbon sous la cuvette et de 230 kilogrammes de coke pour la calcine par tonne de sulfate. Avec une production moindre, M. Lunge consommait 120 kilogrammes de charbon et 143 de coke seulement.

Au reste, la qualité du charbon influe essentiellement sur la consommation. Ainsi pour des fours à moufle à cuvette sans foyer, les consommations de houille accusées par différents fabricants varient entre les limites de 260 à 430 kilogrammes par tonne de sulfate,

PRIX DE REVIENT.

D'après un travail de M. Chandelon (*Moniteur scientifique* 1864), les comptes de fabrication s'établiraient comme suit dans deux fabriques anglaises et dans deux usines belges :

FABRIQUES ANGLAISES

A.	551k5 de pyrites à 46 0/0 de soufre	à 45f 10 la tonne	22f 91
	30,33 de nitrate de soude	à 344.82 —	10.47
	875,5 de sel	à 8.93 —	7.82
	575 houille	à 5.00 —	2.87
	Main-d'œuvre		8.00
			52.07
	Entretien du matériel		4.93
	Frais généraux		6.16
	Total		63.16

B. 582^k de pyrites à 46 0/0 de soufre	à	43^f 10	la tonne	25.08
33,5 de nitrate de soude	à	344.82	—	11.56
875,5 de sel	à	8.93	—	7.82
200 de coke	à	13.55	—	2.71
325 de houille	à	4.95	—	1.60
Main-d'œuvre				8.00
				56.77
Entretien du matériel				4.93
Frais généraux				6.57
Total				68.27

FABRIQUES BELGES

C. 849^k5 de pyrite fine	à	27^f 80	la tonne	24.87
Argile pour agglomérer la pyrite				0.80
33^k5 de nitrate de soude	à	412^f 50	la tonne	13.81
44,5 d'acide sulfurique	à	65.00	—	2.89
846 de sel	à	32.50	—	27.50
1318 de houille	à	9.65	—	12.72
Main-d'œuvre				13.25
Eclairage				0.37
				98.21
Entretien du matériel				6.02
Frais généraux				5.92
				110.15
A déduire la valeur du sulfate fourni par le nitrate de soude				3.89
Total				106.26

D. 912 kilogr. de pyrite à 36 0/0	à	35^f 00	la tonne	31.92
29 — nitrate de soude	à	345.58	—	10.02
900 — sel marin	à	35.00	—	31.50
1153 — houille	à	8.70	—	10.02
Main-d'œuvre				12.90
Éclairage				0.35
Total				96.71

A ajouter l'entretien du matériel et les frais généraux.

Dans ce travail les usines anglaises sont supposées décomposer 11 000 à 12 000 kilogrammes par jour et par 24 heures, chiffre trop élevé pour être pris comme moyenne, tandis que les usines belges ne travailleraient que 1500 à 1800 dans les mêmes conditions. C'est ce qui fait que l'on trouve dans les comptes de fabrication ci-dessus une telle différence pour les prix de main-d'œuvre.

M. Chaudelon indique dans ce rapport que les Anglais emploient 244,5 à 267,7 kilogrammes de soufre de pyrite pour une tonne de pyrite, tandis que les Belges

en dépensaient 328 kilogrammes. Cela provient de ce que les Anglais brûlaient mieux la pyrite que les Belges ; toutefois, le chiffre de soufre contenu dans une tonne de sulfate pur étant 225,4 kilogrammes, il est difficile de comprendre qu'en admettant 3 pour 100 de soufre dans les résidus de pyrite, les Anglais n'arrivent à perdre que 5,4 pour 100 de soufre dans la fabrication de l'acide sulfurique et son application à la décomposition du sel marin.

D'après M. Lunge, le compte de fabrication moyen d'une année dans son usine se serait établi comme suit avec des fours à réverbère et cuvettes en fonte à foyer spécial :

591ᵏ	pyrite à 48 0/0	959 kil. acide à 60° à 35ᶠ 00 la tonne	33ᶠ 56
11,3	nitrate de soude		
210	houille		
913	sel à 5 0/0 d'humidité	à 17.50 —	15.97
160	houille	à 6.25 —	1.00
195	coke	à 17.50 —	3.41
Main-d'œuvre			5.31
Entretien			1.56
Renouvellement des cuvettes			0.50
			61.31

Empruntons encore les deux tableaux de prix de revient à l'ouvrage de MM. Lunge et Naville.

1° *Prix de 1000 kilogrammes de sulfate de soude obtenu avec un four à moufle et cuvette en fonte sans feu direct :*

Sel	900 kilogrammes	à 29ᶠ 50 la tonne	26ᶠ 55
Acide à 60°	900 —	40.00 —	36.00
Houille	315 —	22.00 —	6.93
Main-d'œuvre			0.70
Entretien			0.70
Frais généraux			0.28
		Total	71.16

2° *Prix de revient du sulfate de soude obtenu avec un four à réverbère et cuvette en fonte sans feu direct :*

Sel	900 kilogrammes	à 29ᶠ 50 la tonne	26ᶠ 55
Acide à 60°	943 —	40.00 —	37.73
Coke	250 —	46.00 —	11.50
Main-d'œuvre			0.87
Entretien			0.50
Frais généraux			0 28
		Total	77.42

Les articles entretien et frais généraux comprennent les frais relatifs aux fours à sulfate, mais pas à la condensation de l'acide chlorhydrique, tandis que dans l'usine de M. Lunge toutes les dépenses sont comprises.

Enfin, dans tous les prix de revient indiqués ci-dessus, on ne compte pas l'acide chlorhydrique, parce que, suivant les débouchés, ce produit a une valeur très variable d'une usine à l'autre.

AUTRES SOURCES DE SULFATE DE SOUDE.

Sulfate de soude naturel. — Le sulfate de soude se trouve tout formé à l'état anhydre et à l'état hydraté.

Le sulfate anhydre ou *thénardite* est cristallisé en octaèdres orthorhombiques ; il se délite rapidement au contact de l'air en s'hydratant. Souvent ce sel est accompagné d'une assez forte proportion de carbonate de soude. On le rencontre en Espagne, sur les collines d'Aranjuez, et au Pérou, dans le voisinage des *salitreras*, ou gisements de nitrate de soude.

Le sulfate de soude hydraté est beaucoup plus fréquent. On le trouve en efflorescences sur de vieux murs, dans toutes les salines, dans les solfatares et sur la surface de certaines steppes de Russie. Il existe à l'état de gisements à Mühlingen en Suisse, en Catalogne, dans la vallée de l'Elbe et dans la province de Madrid. Il est généralement stratifié avec du gypse ou de l'argile. On donne à ce minéral le nom de *mirabilite*.

Associé à l'état de sel double avec le sulfate de chaux, il constitue la *glaubérite*, dans les mines de sel gemme de Varangéville (Meurthe) et de Stassfürt (Prusse), de Villa Rubia (Espagne) et au Pérou. Avec le sulfate de magnésie, et parfois de petites quantités de sulfate de manganèse ou de fer, il constitue la *lœwéite* et la *blœdite* d'Ischel en Autriche, la *reussite* d'Egra en Bohême et l'*astrakanite* de l'Oural.

Enfin on le trouve dans presque toutes les eaux salées ; certains lacs salés très concentrés déposent par cristallisation un mélange de sulfate de soude et de carbonate de soude. Voici, d'après Abich (*J. f. pr. Ch.*), la composition des sels déposés par l'eau des lacs de la plaine d'Arax, qui contient jusqu'à 50,63 et 54,75 pour 100 de matières salines.

	Sels cristallisés		Eaux mères desséchées	
	à la surface.	au fond.	Lacs.	Lagunes.
Sulfate de soude	80,56	78,49	18,18	15,55
Carbonate de soude	16,00	18,42	12,08	68,90
Chlorure de sodium	1,62	1,92	69,73	15,50
Eau	0,55	1,18		

L'eau de mer contient une quantité notable de sulfate de soude; il en est de même des eaux des salines, ainsi que des sels existant dans les gisements de Stassfürt, etc. L'extraction du sulfate de soude forme la base d'un traitement spécial que nous allons décrire.

Sulfate de soude des salins de sel ignigènes. — Lorsqu'on concentre les eaux des

sources ou puits salés, un des premiers produits qui se solidifient est essentiellement formé par un sulfate double de soude et de chaux. Cette matière, insoluble à chaud dans une solution de sel marin, abandonne par un lavage méthodique presque tout son sulfate de soude. Il suffit pour ce traitement de quatre cuves, dans chacune desquelles le contact de la matière avec le liquide dure vingt-quatre heures. La solution riche sortant de la quatrième caisse marque 25 à 26°. On la fait généralement cristalliser l'hiver en couche très mince, et en ayant soin d'agiter légèrement le liquide pour éviter la production de trop gros cristaux. Le sel cristallise en longues aiguilles rappelant la forme du sulfate de magnésie à 7 équivalents d'eau (sulfate de soude d'Angleterre, sel d'Epsom de Lorraine). On met le sulfate à sécher et on l'emballe dès qu'il présente quelques traces de délitement.

Sulfate de soude des eaux mères des marais salants et *sulfate de soude des salines de Stassfürt*, etc. voir pages 417 et 441.

Sulfate de soude des varechs. — Les liquides provenant de la lixiviation des soudes de varech contiennent du sulfate et du chlorure de potassium, du chlorure de sodium, du carbonate et du sulfate de soude. Après l'extraction des premiers sels, on retire le sulfate de soude avant de traiter les eaux mères pour retirer l'iode et le brome.

PROCÉDÉS DIVERS PROPOSÉS POUR LA PRÉPARATION DU SULFATE DE SOUDE.

Double décomposition entre le chlorure de sodium et divers sulfates. — Nous venons de voir qu'on obtient le sulfate de soude par double décomposition, en soumettant au refroidissement une dissolution contenant du chlorure de sodium et du sulfate de magnésie.

En 1795, lord Dundonald proposait de mélanger avec du sulfate de fer, d'alumine, de chaux ou de magnésie du chlorure de sodium avec une certaine quantité d'argile ferrugineuse et de calciner le mélange. On déplaçait ainsi l'acide chlorhydrique, et on retirait le sulfate de soude par lixiviation.

En 1858, M. Wilson breveta un procédé consistant à faire bouillir un mélange de sel, de sulfate de chaux et de carbonate de magnésie dans l'eau. Il se forme dans cette réaction du carbonate de chaux, du chlorure de magnésium et du sulfate de soude anhydre. Le chlorure de magnésium traité par la chaux donne un précipité de magnésie qui, lavé et traité par l'acide carbonique, régénère le carbonate de magnésie.

APPLICATIONS DU SULFATE DE SOUDE.

La principale application du sulfate de soude consiste dans la fabrication de la soude artificielle. On l'emploie aussi à la fabrication du verre ; il doit être aussi exempt de fer que possible pour la gobeletterie fine et la fabrication des glaces. Il sert encore, à raison de 5 kilogr. dans 100 litres d'eau, pour immerger les blés et les préserver des affections cryptogamiques (carie, charbon, etc.) ; on

l'emploie dans la fabrication du salpêtre et dans celle de l'acétate de soude pour précipiter les sels de chaux.

Enfin il trouve à l'état cristallisé, sous le nom de sel de Glauber, de grandes applications en médecine et en hippiatrique.

ESSAI DU SULFATE DE SOUDE.

On peut déjà juger par l'aspect si un sulfate de soude commercial est de bonne qualité. Une coloration jaune ou rougeâtre indique la présence du fer, une teinte grise du sel non décomposé.

Les grains de sulfate doivent s'écraser facilement sous le doigt. Les fragments agglomérés et les grains fondus à surface luisante renferment habituellement un noyau de sel non décomposé, et se prêtent mal au travail dans les fours à soude.

Les matières étrangères qui souillent habituellement le sulfate de soude sont : du sulfate acide de soude, des sulfates de fer au maximum et au minimum, d'alumine, de chaux, de magnésie, de la silice et de l'oxyde de fer insoluble.

Dans les usines, quand on veut simplement suivre la marche de la fabrication, on dose uniquement l'acide libre et le sel non décomposé.

Pour cela, on dissout 100 grammes de sulfate dans 1 litre d'eau tiède. Sur cette liqueur on prélève 50 centimètres cubes, et l'on titre l'acide libre avec du tournesol et une solution de soude caustique titrée, dont chaque centimètre cube correspond à $0^{gr},01$ SO^3,HO. On dose donc comme acide libre tout ce qui est saturé par la soude, c'est-à-dire outre l'acidité réelle, la moitié de l'acide du bisulfate, et l'acide des sulfates de fer, d'alumine et de magnésie.

Dosage du chlore. — Si la liqueur de soude est parfaitement exempte de chlore, on peut doser le sel indécomposé sur le même échantillon, sinon on sature 50 autres centimètres cubes avec une solution titrée de bicarbonate de soude pur, ou avec de la magnésie bien lavée et calcinée, puis on dose le chlore avec une solution titrée de nitrate d'argent contenant $29^{gr},31$ de nitrate par litre, dont chaque centimètre cube correspond à $0^{gr},01$ NaCl. On se sert de chromate de potasse comme indicateur.

Dosage du fer total. — Le sulfate pour verreries doit en outre être essayé au point de vue du fer. Pour cela, on fait bouillir 50 grammes de sulfate dans de l'eau fortement acidifiée avec l'acide sulfurique, jusqu'à dissolution complète de l'oxyde de fer. On réduit le sesquioxyde de fer par un excès de zinc pur ; puis, dans la liqueur refroidie, on dose le protoxyde de fer avec une solution titrée de permanganate de potasse ($2^{gr},8261$ par litre) dont chaque centimètre cube équivaut à $0^{gr},005$ de fer.

Si l'on veut faire un essai plus complet on opère de la façon suivante.

Dosage de l'humidité. — On calcine dans un creuset de platine couvert 5 grammes de sulfate avec un peu de carbonate d'ammoniaque pur. Cette opération fait dégager toute l'eau, plus l'acide sulfurique en excès, plus de l'acide chlorhydrique résultant de la réaction de l'acide sulfurique libre sur le chlorure non décomposé.

On pèse le creuset, puis on redissout son contenu dans l'eau, et on dose de nouveau le chlore. On en trouve naturellement moins que dans l'échantillon primitif, la différence indique le sel décomposé pendant l'opération. La réaction produite étant :

$$NaCl + SO^3HO = NaO,SO^3 + HCl$$

pour chaque équivalent de sel disparu, 58,5, il s'est dégagé un équivalent HCl d'acide chlorhydrique, 36,5, et il a été retenu un équivalent d'acide sulfurique plus un d'oxygène 48.

donc pour 100 de chlorure décomposé, on a vaporisé 62,393 d'acide chlorhydrique HCl
et retenu 82,051 — SO^3,O

de ce fait la disparition de 100 de chlorure de sodium entraîne une augmentation de 19,658 du résidu théorique. Si donc on connaît la perte à la calcination *a*, la perte en chlorure de sodium *b*, et l'acide libre *c*, on a l'humidité H par la relation :

$$H = a - c + b \times 0{,}19658.$$

Dosage des matières insolubles. — On dissout 100 grammes dans l'eau tiède et on recueille les impuretés sur un filtre taré, et séché à 100° qu'on lave soigneusement et qu'on pèse après dessiccation à 100°.

La dissolution et les eaux de lavage sont réunies et ramenées au volume de 1 litre.

Dosage de l'acide libre. — Sur 100 centimètres cubes, on ajoute une solution titrée de soude jusqu'à ce que le fer commence à se précipiter. On additionne alors de tournesol et l'on ramène la couleur rouge avec un peu d'acide titré. De cette façon on ne dose que l'acide non combiné.

Dosage des bases étrangères. — Dans 500 centimètres cubes, on oxyde à l'ébullition le protoxyde de fer par un peu d'eau de chlore ou de brome ou d'acide nitrique, et on précipite par le carbonate de soude. Le précipité contient l'alumine le sesquioxyde de fer, la chaux, la magnésie, les traces de silice soluble. Ce précipité lavé est recueilli dans une capsule de platine, redissous par l'acide nitrique, évaporé à sec jusqu'à disparition de vapeurs acides, additionné de nitrate d'ammoniaque et laissé à digérer quelque temps.

L'eau chaude dissout les nitrates de chaux et de magnésie, et il reste insolubles la silice, l'alumine et le sesquioxyde de fer.

Dosage de la chaux. — La chaux est précipitée par l'oxalate d'ammoniaque, le précipité calciné est transformé en sulfate de chaux et pesé.

Dosage de la magnésie. — La magnésie est précipitée à l'ébullition par la soude en très léger excès, lavée à l'eau bouillante, transformée en sulfate, calcinée avec les précautions ordinaires et pesée.

Dosage du sesquioxyde de fer soluble et de l'alumine. — En reprenant le ré-

sidu resté dans la capsule par l'acide nitrique et un peu d'acide oxalique, on dissout l'alumine et le sesquioxyde de fer. On évapore la dissolution à sec, on la calcine fortement et on a ainsi les deux sesquioxydes, que par le calcul on transforme en sulfates; puis en faisant fondre le mélange avec un excès de bisulfate de soude, et titrant le fer par le permanganate après réduction par le zinc, on a le sesquioxyde de fer existant à l'état soluble dans le sulfate.

Dosage de la silice. — Enfin la silice soluble est restée pure, on n'a qu'à la peser.

Dans beaucoup de cas, on simplifie l'analyse; on dose le fer total, le sel non décomposé, l'acide sulfurique total, l'acide libre, et l'acide combiné aux bases étrangères. Pour ce dernier dosage, on verse à l'ébullition, dans 100^{cc} de la dissolution, un excès de solution titrée de carbonate de soude, on détermine l'alcalinité restante par l'acide sulfurique normal, on a ainsi l'acide libre et l'acide combiné aux bases non alcalines, par différence on peut donc déduire ce dernier.

BIBLIOGRAPHIE.

Pelouze et Fremy, t. II.
Abich. Journal für prakt. Chemie Bd. 38, s. 4.
Knapp. Traduction Debize et Mérijot, t. II.
Lunge et Naville. Fabrication de la soude, t. II.
Wagner et Gautier. Chimie industrielle
Wurtz. Dictionnaire de chimie, t. II.
Payen. Précis de chimie industrielle.
Kerl. Stohmann. Chemie II et V.
Muspratt. Chemistry, t. II.
Rapport par la commission d'enquête belge instituée par arrêtés du 20 août 1854 et 6 septembre 1855 sur les fabriques de produits chimiques.
Tissier et fils. Produits chimiques extraits des soudes de varechs. Exposition de 1878.

ACIDE CHLORHYDRIQUE

GÉNÉRALITÉS.

Dommages causés par les vapeurs d'usines. — Les cheminées des usines lancent dans l'atmosphère de grandes quantités d'impuretés, qui vicient l'air d'une façon très sensible. La fabrication du sulfate de soude par la réaction de l'acide sulfurique sur le chlorure de sodium, présente à un haut degré cet inconvénient lorsqu'on ne prend pas les mesures convenables pour retenir la presque totalité de l'acide chlorhydrique produit.

Jusqu'à la fin du siècle dernier, la préparation de l'acide chlorhydrique était restreinte à de petites quantités, et l'on se proposait principalement de recueillir ce corps; on pouvait, opérant sur une petite échelle, atteindre ce but avec des dispositifs assez simples.

Mais, plus tard, quand la découverte de Leblanc eût déterminé la production de quantités sans cesse plus considérables de sulfate de soude, la question changea de face : les industriels ne trouvèrent pas le débouché de tout l'acide chlorhydrique correspondant au sulfate fabriqué, d'autant que la fabrication des chlorures décolorants qui utilise la majeure partie de ce produit était encore inconnue.

Leblanc avait déjà compris qu'il était impossible de laisser échapper dans l'atmosphère les vapeurs acides que dégagent ses fours; et, comme elles se trouvaient très étendues par les gaz de la combustion qui les accompagnaient, il reconnut l'impossibilité de les recueillir au moyen des batteries de bonbonnes employées jusque-là. Il eut l'idée de construire pour la condensation des chambres en plomb, où il pensait recueillir soit l'acide libre, soit le chlorhydrate d'ammoniaque provenant de la réaction de cet acide sur des vapeurs ammoniacales obtenues par la calcination des os. Les chambres en plomb construites à l'usine de Franciade étaient peu pratiques. Le métal ne pouvait résister à l'action énergique de l'acide chaud; et, quant à la neutralisation de celui-ci par les vapeurs ammoniacales, on dut vite y renoncer quand on vit quel essor prendrait la nouvelle fabrication, tandis que les débouchés du chlorhydrate d'ammoniaque restaient toujours assez restreints.

Tant que l'altération de l'air et les dommages causés n'excitèrent pas trop de plaintes de la part des voisins, et ne furent pas pour les fabricants une source de procès et d'amendes considérables, on se borna donc à condenser tant bien que

mal la quantité d'acide chlorhydrique dont on pouvait trouver la vente, quitte à laisser échapper le surplus.

L'atmosphère des districts occupés par de grandes agglomérations industrielles se trouvait donc viciée par l'acide carbonique, l'acide sulfureux provenant de la combustion du charbon pyriteux, et l'acide chlorhydrique résultant soit de la fabrication du sulfate de soude, soit de certains traitements métallurgiques.

Altération de l'air, résultant de la combustion du charbon. — M. Angus Smith, inspecteur du gouvernement anglais pour les fabriques de soude, a traité, dans son rapport sur l'exposition universelle de Vienne en 1873, des altérations de l'air.

Outre la suie que vomissent les nombreuses cheminées d'un district industriel, la combustion de la houille détermine la diffusion dans l'atmosphère de quantités très notables d'acide sulfureux. Les diverses qualités de houille sont plus ou moins pyriteuses (0,5 à 7 pour 100), et l'acide sulfureux qu'elles produisent dans les foyers, se transforme dans l'air humide en acide sulfurique. L'analyse de l'air d'une grande ville comme Londres montre à quel point l'atmosphère peut être viciée par la houille brûlée en vue des usages domestiques. On y trouve une teneur de 1,670 grammes d'acide sulfurique dans un million de mètres cubes d'air. (Tout l'acide sulfureux est dosé comme acide sulfurique.)

Mais quand, outre la houille consommé par chaque ménage, l'industrie en brûle de grandes quantités, par exemple dans les villes de filatures, le taux d'acide sulfureux augmente beaucoup. Ainsi à Manchester, l'acide sulfurique correspondant à l'acide sulfureux contenu dans l'air atteint le chiffre de 2518 grammes dans un million de mètres cubes d'air.

Dans les régions de l'Angleterre où l'on ne brûle que peu de houille, on ne trouve plus que 474 grammes d'acide sulfurique dans le même volume. Ainsi, une des principales causes de l'altération de l'air réside dans les produits de la combustion de la houille. Toutefois, même dans les districts où n'existe aucune fabrique, on trouve toujours dans l'atmosphère des quantités assez notables d'acide sulfurique provenant probablement de l'oxydation de l'hydrogène sulfuré qui se dégage pendant la putréfaction des matières organiques sulfurées.

Si, d'autre part, on analyse l'air des villes où l'on fabrique de grandes quantités d'acide sulfurique, on trouve ce corps en quantités très considérables, atteignant jusqu'à 2,668 grammes pour un million de mètres cubes d'air, même dans de petites localités où les autres sources d'altération sont relativement négligeables.

Si l'influence de cette proportion énorme d'acide sulfureux ou d'acide sulfurique existant dans l'air ne paraît réellement préjudiciable que pour les personnes d'une santé délicate, il n'en est pas de même en ce qui concerne la végétation. M. Angus Smith estime que les végétaux sont moins affectés par l'acide diffusé dans l'air que par celui qui se dissout, à l'état relativement plus concentré dans les eaux météoriques, les brouillards, la rosée. Quand l'air est sec, cette action est à peine sensible; même quand il se dégage d'épais nuages acides, la diffusion est presque nulle, et les acides, surtout l'acide sulfureux transformé en acide sulfurique, tombent bientôt jusqu'à terre. Par ces temps secs, les plantes situées au voisinage des fabriques n'absorbent presque rien des éléments nuisibles contenus dans l'air, leurs

feuilles ne sont pas assez humides pour fixer beaucoup d'acides et les traces de gaz nuisibles absorbées par les pores n'exercent qu'une action très faible. On objectera bien là-contre que l'acide carbonique agit cependant par cette voie, mais M. Angus Smith fait remarquer que l'atmosphère contient une quantité bien autrement considérable d'acide carbonique (environ 0,04 pour 100 parties en volume), soit environ 774,144 grammes dans un million de mètres cubes d'air.

Mais, quand la pluie arrive à contenir, comme à Manchester, 10 parties d'acide sulfurique dans un million, la végétation souffre beaucoup.

Altération de l'air par les acides des fabriques de soude. — Dans le voisinage des fabriques de soude, l'acide chlorhydrique qui s'échappe des appareils de condensation vient ajouter son influence destructive à celles que nous venons de signaler. Les vapeurs d'acide chlorhydrique, en s'hydratant à leur arrivée dans l'atmosphère, et les fumées d'acide sulfurique anhydre qui les accompagnent, forment des nuages blanchâtres qui, loin de se diffuser rapidement dans l'atmosphère comme de l'acide carbonique, et de s'y répandre à un état extrême de dilution, ont, au contraire, encore plus que l'acide sulfureux, une tendance à s'abaisser vers le sol, et le rejoignent à une faible distance de leur point de départ dans la direction du vent régnant. Aussi, les soudières où la condensation est mal installée sont-elles entourées de nuages blanchâtres dont l'odeur est encore sensible à près de 3 kilomètres.

D'après M. Angus Smith, le mélange de 3 parties d'acide chlorhydrique avec 100 000 parties d'air saturé d'humidité suffit pour produire un brouillard visible et d'une odeur appréciable.

Quand les dommages causés par les fabriques de soude commencèrent à exciter des plaintes de plus en plus vives, on tenta d'abord, pour parer à cet inconvénient, de diriger ces vapeurs acides dans les couches élevées de l'atmosphère au moyen de cheminées de plus en plus hautes, afin de les diluer dans une plus grande masse d'air. Les cheminées de 80 mètres ne sont pas rares dans ces fabriques, on en cite même une de 128 mètres dans l'usine de M. Muspratt, à Newton, (Lancashire), et une de 135 mètres dans l'usine de M. Tennant à Glascow. Mais les dépenses très considérables occasionnées par l'érection de ces énormes constructions ne furent pas payées de succès. Au sommet de ces cheminées gigantesques, les vapeurs acides continuèrent, par les temps humides, à former des nuages blancs, nappes fluides qui n'étant contenues par aucun rivage vont en s'élargissant : le seul résultat obtenu fut que leur contact avec le sol eût lieu à une plus grande distance du point de départ : la zone atteinte se trouva agrandie, et la végétation exposée à leur action continua à être détruite. Si la pluie tombait à travers ces nuages, ceux-ci donnaient lieu à une chute d'acide chlorhydrique étendu sur une longueur de plusieurs kilomètres, et la végétation n'en souffrait pas moins.

Les justes plaintes du public forcèrent les industriels à s'établir loin de toute habitation. Des propositions étranges furent même faites pour mettre fin à cet état de choses : citons entre autres le brevet bizarre pris par M. E. Ford qui voulait établir des fabriques sur des vaisseaux doublés de plomb, ancrés à une grande distance des côtes.

En Angleterre, ce véritable fléau excitait surtout les réclamations dans le district

de la Tyne où les usines de Newcastle, de Widnes, de Saint-Hélens fabriquent d'énormes quantités de sulfate de soude. Dans les comtés de Durham et de Lanark, l'air est principalement vicié par les fours à coke et les usines métallurgiques.

Influence des vapeurs des fabriques de soude sur la santé. — Il ne semble pas que les émanations des usines où l'on fabrique le sulfate de soude aient une influence pernicieuse sur la santé publique; on ne constate pas du moins un accroissement de la mortalité, ni une diminution de la durée moyenne de la vie dans le voisinage des fabriques de soude. On prétend même que les affections cholériques y seraient plus rares. Le fait aurait besoin d'être confirmé. Toutefois, le voisinage des soudières n'en est pas moins désagréable. Chez les personnes d'une santé délicate, les vapeurs acides produisent souvent une irritation des muqueuses et de l'oppression. Les ouvriers sulfatiers sont souvent atteints de la carie dentaire et d'ophtalmies.

Enfin, un inconvénient de ce voisinage est l'oxydation des objets métalliques et la destruction rapide du linge qui est vite brûlé et se réduit en lambeaux.

Influence des vapeurs d'usines sur la végétation. — La commission belge chargée de réglementer les usines de produits chimiques, a constaté minutieusement l'action des vapeurs acides sur la végétation. Tous les arbres ne sont pas également sensibles à leur influence, et voici dans quel ordre décroît cette sensibilité à partir du charme qui est le plus sensible jusqu'à l'aulne qui résiste le mieux :

Carpinus betulus (charme ordinaire).
— incisa (charme incisé).
Corylus avellana (noisetier).
Quercus robur (chêne).
Fagus sylvatica (hêtre).
Betula alba (bouleau blanc).
Acer pseudo-platanus (érable plane).
Acer campestre (érable champêtre).
Salix cerinea (saule ceudré).
Cratægus oxyacantha (aubépine).
Evonymus europæus (fusain).
Ulmus campestris (ormeau).
Tilia platyphyllus (tilleul).
Prunus spinosa (prunier sauvage).
Larix europœa (mélèze).
Rubus fruticosus (ronce).
Fraxinus excelsior (frêne).
Populus alba (peuplier blanc).
Populus fastigiata (peuplier d'Italie)
Populus tremula (tremble).
Tuya orientalis (tuya oriental).
Vitis vinifera (vigne).
Prunus domestica (prunier).
Malus communis (pommier).
Pyrus communis (poirier).

Cerasus vulgaris (cerisier).
Ribes rubrum (groseiller rouge).
Rosa gallica (rosier).
Syringa vulgaris (lilas).
Philadelphus coronarius (citronelle).
Rubus idœus (framboisier).
Spirœa ulmaria, lanceolata, etc. (spirée, reine des prés, etc.).
Humulus lupulus (houblon).
Alnus communis (aulne commun).
Alnus incana (aulne blanchâtre).

Citons comme végétaux doués d'une plus grande résistance le cyprès, le pin maritime et surtout le tamarin.

Altération de l'air par les usines de grillage de minerais. — Dans une communication au congrès des naturalistes, tenu en 1879, à BadenBaden, M. Schrœder a fait connaître que de toutes les vapeurs ordinaires d'usines, l'acide sulfureux est l'agent le plus nuisible. Quand l'atmosphère est souillée par une grande quantité d'acide sulfureux ou d'acide chlorhydrique, on observe au bout de très peu de temps une altération profonde des masses chlorophylliennes. Les feuilles des arbres pâlissent uniformément sous l'action de l'acide sulfureux. L'influence nuisible de l'acide chlorhydrique est d'abord manifeste sur les bords, ce n'est qu'après quelque temps que toute la surface est atteinte. Le spectroscope confirme les indications de l'œil. Un extrait alcoolique de feuilles soumises à l'action des vapeurs acides donne nettement les bandes d'absorption de la chlorophylle acide à côté de celles de la chlorophylle ordinaire.

Dans les plantes atteintes par les émanations acides, la transpiration diminue d'autant plus que la quantité des acides est plus grande ou que le séjour dans l'atmosphère acide est plus prolongé. Si les plantes peuvent pomper un excès d'eau, l'innervation des feuilles accuse nettement les troubles de la circulation. Les tissus sont translucides et gorgés d'eau des deux côtés des nervures, tandis qu'ils sont desséchés dans les parties voisines. Si l'action des vapeurs acides est suffisamment prolongée, on voit même apparaître des gouttelettes des deux côtés des nervures principales. La lumière, la chaleur et l'humidité favorisent singulièrement l'action de l'acide sulfureux.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sont beaucoup moins dangereux que l'acide sulfureux. Aussi, lorsque l'acide sulfureux a le temps de s'oxyder, est-ce un bonheur pour la végétation.

On observe surtout bien les premières influences de l'acide sulfureux en examinant les feuilles des arbres placées entre le soleil et l'œil. Dans la première période on aperçoit ainsi des parties distinctes, isolées, moins transparentes, plus ou moins bien délimitées. Quand l'action est bien prononcée, ces parties transparentes se dessèchent de plus en plus, forment sur la feuille des taches d'un vert mat, prennent une teinte variant du brun au brun rouge bien distincte du reste qui est encore vert. Ces taches brunes sont irrégulièrement distribuées, toujours nettement dessinées et dans certaines espèces forestières, comme le chêne, le hêtre

rouge, entourées d'une bordure étroite jaune translucide. Chez les conifères, on observe d'abord une coloration d'un vert mat au bout des aiguilles, puis celui-ci devient jaune pâle et enfin se colore en brun rouge intense, faisant un contraste des plus nets avec la base verte, sans transition.

Dans le cas de l'acide chlorhydrique, les feuilles ont au contraire un liseré net et complet. Toutefois, les rameaux de sapin prennent une teinte rouge à la pointe aussi bien sous l'influence de l'acide chlorhydrique que sous celle de l'acide sulfureux.

L'analyse chimique dénote un taux très élevé d'acide sulfurique et de chlore dans les plantes qui ont longtemps végété dans une atmosphère chargée d'acide sulfureux ou d'acide chlorhydrique. D'après Schrœder, l'acide sulfureux est absorbé par les feuilles et transformé dans les tissus en acide sulfurique, même quand il n'y en a que un millionième dans l'air. Ainsi les aiguilles d'un pin qui avait vécu trois mois dans ces conditions contenaient 0,721 d'acide sulfurique dans 100 de substance sèche, tandis qu'il n'y en avait que 0,240 dans un pin bien sain.

Les différents végétaux n'absorbent pas dans le même temps la même quantité d'acide sulfureux, toutes choses égales d'ailleurs ; à surface égale de feuilles, les arbres feuillus en fixent plus que les conifères. Toutefois, cette différence dans le pouvoir absorbant ne présente aucune relation avec la capacité de résistance qu'opposent les différentes plantes à une action prolongée des gaz. Les conifères, par exemple, absorbent moins d'acide et sont beaucoup plus sensibles. La capacité de résistance d'une espèce repose bien plutôt sur la puissance de reproduction, et sur la susceptibilité de ses feuilles. C'est ainsi que le chêne résiste mieux que beaucoup d'arbres feuillus à cause de la vigueur de ses pousses. En ce qui concerne les conifères, il faut tenir compte de ce que leurs feuilles, n'étant pas caduques, sont plus longtemps exposées aux influences délétères, tandis que la frondaison des arbres feuillus ne souffre qu'indirectement du mal subi par l'arbre l'année précédente. Pour cette raison, les sapins qui conservent plus longtemps leurs aiguilles que les pins sont moins résistants. Les plantes agricoles sont moins susceptibles que les arbres. Parmi les arbres à feuilles, le chêne tient le premier rang comme résistance, viennent ensuite l'érable, et le frêne, presque au même rang, puis l'aulne, le peuplier, le tilleul, puis le bouleau, et enfin le hêtre rouge qui est le plus sensible[1]. Parmi les conifères, le pin sylvestre est le plus résistant, viennent ensuite le pin ordinaire, puis le sapin qui dépérit très vite.

Il est essentiel, dans une expertise, de confirmer les observations faites sur l'état des feuilles par les résultats de l'analyse chimique, mais aussi par la capacité de résistance très différente des plantes. M. R. Hasenclever a, en effet, montré que les champignons, les insectes, la gelée peuvent donner aux végétaux un aspect semblable à celui qu'ils prennent sous l'influence de vapeurs acides. Ainsi, on observe en automne, sur les feuilles en train de dépérir naturellement, des bordures exactement semblables à celles que produisent les vapeurs d'acide chlorhydrique ; on peut les observer aussi en été quand les feuilles ont beaucoup souffert de la poussière

1. Cette classification diffère beaucoup de celle de la commission belge, mais celle-ci s'est occupée spécialement des dommages causés par l'acide chlorhydrique, tandis que les observations de M. Schröder ont trait aux produits du grillage.

D'ailleurs, d'autres acides volatils, l'acide nitrique, par exemple. déterminent les mêmes syptômes. On ne peut donc considérer ceux-ci comme un caractère spécifiique de l'acide chlorhydrique. La maigreur du sol peut aussi déterminer chez les conifères, principalement chez les pins, un jaunissement de la pointe des aiguilles que l'on confondrait volontiers avec les formes atténuées de l'attaque par les vapeurs acides.

Il faut donc éviter d'attendre la fin de la végétation pour faire une expertise, et il convient d'avoir suffisamment en mémoire les altérations naturelles des feuilles. Enfin, il ne suffit pas d'observer la végétation dans le bout de champ ou de bois faisant l'objet d'une plainte, mais aussi dans la région environnante. Si des vapeurs d'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfureux ont réellement causé des dommages, toutes les plantes doivent l'indiquer, d'après l'échelle de sensibilité de leurs feuilles, et leur capacité de résistance reconnue. Ce dernier critérium est souvent très décisif. Si, par exemple, les pins souffrent plus que les pins sylvestres, ou les chênes plus que les hêtres rouges, on peut déclarer de suite qu'il n'y a pas à s'en prendre aux vapeurs acides, ou du moins qu'il y a eu d'autres influences nuisibles qui ont pu modifier complètement la résistance des arbres à leur action. L'aspect maladif, ou l'arrêt du développement d'une forêt, ne doit jamais être attribué du premier coup à l'action des fumées acides, sans autres preuves à l'appui ; il faut toujours rechercher sur les feuilles la trace nette de cette action. Enfin l'aspect des feuilles vient-il corroborer les soupçons, il convient de reconnaître encore par l'analyse chimique les traces des vapeurs acides.

On a toujours trouvé au laboratoire de Tharand une quantité exceptionnellement élevée d'acide sulfurique dans les feuilles des plantes qui avaient été sûrement soumises à la fumée des usines métallurgiques ou à celle du charbon. De même M. Stöckhardt indique que les pins et sapins morts ou mourants exposés à la fumée de la houille dans certaines parties particulièrement étroites de la vallée de Tharand contiennent dans leurs aiguilles deux ou trois fois plus d'acide sulfurique que les plantes similaires poussant sur le même terrain, mais à l'abri de la fumée [1].

En 1880 M. Schrœder a complété cette étude par l'examen des effets produits par la fumée et les vapeurs des usines métallurgiques dans les forêts de l'Oberharz, au voisinage des usines de Clausthal, de Lautenthal et d'Altenau. Ces trois usines travaillent principalement la galène du Harz contenant 12,5 pour 100

1. Toutefois il faut bien tenir compte que les plantes à l'état normal présentent d'assez grande variations dans leur composition. La teneur en acide sulfurique ou en chlore de plantes parfaitement saines varie entre des limites assez éloignées, et on ne connait qu'imparfaitement les causes de ces variations. On sait toutefois que si on donne à une plante un excès de tel ou tel élément, elle en prend une quantité relativement grande : la plante est donc en dépendance étroite de sa provenance. Ainsi, dans un essai de culture dans l'eau, fait à Tharand, un aulne contenait 0,75 d'acide sulfurique pour 100 de matière sèche, tandis qu'un aulne poussé en pleine terre n'en contenait que 0,19 ; cependant les deux plantes étaient également saines. De même, sur un sol gypseux ou salé, dans le voisinage de la mer ou de bâtiments de graduation, des plantes saines peuvent contenir des quantités anormales d'acide sulfurique ou de chlore. Enfin le climat, l'altitude du lieu, l'âge de la végétation influent sur la composition des plantes.

Comme nous ne connaissons que des généralités sur cette question de la nutrition des plantes, il faut être très prudent avant de décider si les résultats trouvés sont normaux ou anormaux. Il est essentiel de choisir, comme terme de comparaison, des végétaux ayant crû dans les mêmes circonstances que les plantes attaquées, et surtout de ne pas comparer des plantes de provenances différentes, ou des parties de plantes à différentes périodes de la végétation.

de soufre en moyenne : à Altenau on traite en plus les minérais cuivreux de même provenance à 30 pour 100, et des minerais d'Amérique à 10 pour 100. A Clausthal et Lautenthal on emploie la précipitation, et à Altenau on recourt partiellement aussi au procédé par réduction dans les fours : presque tout le soufre importé dans ces usines est perdu dans l'atmosphère à l'état d'acide sulfureux. L'usine de Clausthal en envoie dans l'air environ 2500 tonnes par an, celle de Lautenthal 650 tonnes, celle d'Altenau 850 tonnes. Le grillage préliminaire se fait en tas, et dégage, par suite, l'acide sulfureux au niveau du sol et sous une forme très concentrée : les vapeurs ne s'échappent pas des vallées occupées par les usines, mais sont poussées par le vent tantôt dans un sens, tantôt dans l'autre, couvrant de leurs nappes les pentes boisées. Les usines d'Oker, de Julius à Astfeld et de Sophie à Langelsheim situées à la limite septentrionale du Harz, qui traitent les minerais du Rammelsberg, émettent encore plus d'acide sulfureux, mais celui-ci est entraîné principalement au nord et les dommages causés sont moins grands.

M. Schrœder a dressé une carte des parties ravagées par les vapeurs de ces usines et analysé 150 échantillons d'aiguilles de pins de cette provenance. Il a constaté autour de chaque usine une zone où les arbres sont complétement grillés. A cette zone dévastée en succède une où sont les parties de terre les plus ravagées, quelques arbres sont morts ou ont perdu la majeure partie de leur feuillage, les aiguilles de pin sont blêmes, rouges au bout, l'écorce des branches est noire et tombe. Dans les zônes suivantes on reconnaît nettement l'action des vapeurs acides à l'aspect maladif des aiguilles, pourtant la végétation n'est plus arrêtée; enfin vient une zone où les ravages sont douteux et une où ils sont nuls. Les parties ravagées sont limitées à la vallée même. Or l'analyse a décelé partout le taux le plus élevé d'acide sulfurique dans le voisinage immédiat des usines (1,041 pour 100 à Lautenthal, 1,332 et 0,925 à Clausthal), le taux le plus bas dans la partie où ne se répandent pas les vapeurs. Les chiffres qui atteignent et dépassent 0,5 pour 100 d'acide sulfurique se groupent tous autour des trois usines, et la ligne qui englobe sur la carte ces chiffres limite précisément la partie la plus ravagée; la teneur moyenne y est de 0,691 pour 100. Aucun des 45 échantillons prélevés dans cette zone n'a donné moins de 0,5 p. 100, et on ne trouve hors de cette région aucun point avec un taux aussi élevé bien que l'on ait prélevé tout autour une centaine d'échantillons. Dans la seconde zone, le taux d'acide sulfurique oscille entre 0,3 et 0,5 pour 100; en dehors il n'y a pas un point où l'on retrouve 0,3. La zone suivante a fourni comme titre moyen 0,25 tandis qu'on ne trouvait un titre inférieur à 0,21 qu'aux points qui n'avaient été évidemment pas atteints par les fumées, si bien que le taux moyen de 0,162 trouvé dans ces points doit être considéré comme la quantité normale d'acide sulfurique existant dans les aiguilles de pin de l'Oberharz.

Le tableau suivant résume ces observations.

		Nombre des points.	100 de matière sèche contiennent.		Acide sulfurique dans 100 de cendres.
			Acide sulfurique.	Cendres.	
Voisinage immédiat des usines, 0,500 p. 100 et au-dessus.	Clausthal	25	0,690	3,81	18,11
	Lautenthal	8	0,695	4,36	15,94
	Altenau	9	0,706	4,26	16,58
	Unterharz	3	0,645	4,57	14,16
	Moyenne	45	0,691	4,05	17,06
0,300 à 0,500 p. 100.	Clausthal et Lautenthal	15	0,381	3,33	11,44
	Altenau	8	0,418	3,55	11,77
	Unterharz	10	0,389	4,31	9,23
	Moyenne	33	0,392	3,68	10,65
0,210 à 0,300 p. 100.	Clausthal et Lautenthal	14	0,265	3,16	8,39
	Altenau	8	0,237	2,99	7,92
	Unterharz	6	0,230	3,84	5,99
	Moyenne	28	0,250	3,26	7,67
Moins de 0,210.	Moyenne de toute la région non atteinte par les fumées	41	0,162	2,96	5,47

D'après les recherches de M. Reuss, garde général des forêts à Geslar, sur les dommages causés par les vapeurs d'usines dans les forêts du Harz, on arrive aux conclusions suivantes :

L'acide sulfureux est l'agent le plus nuisible dans les gaz des usines métallurgiques.

Tous les arbres peuvent absorber par leurs feuilles une certaine quantité d'acide sulfurique, l'altération qui en résulte se traduit par la chute des feuilles et la mort des rameaux et même du tronc.

L'analyse chimique est le meilleur indice du rôle joué par les fumées d'usines mais les dommages ne peuvent être évalués que par une expertise de forestiers.

Le développement de l'arbre dans les fumées d'usines devient très irrégulier et languissant, bien avant que les altérations deviennent mortels. Les arbres grands et forts sont ceux qui résistent le plus longtemps.

Les arbres à feuilles caduques, notamment les chênes, souffrent moins que les conifères.

Tous les arbres qui réclament un sol riche en humus et en aliments minéraux, dépérissent dans la zône des usines

Le chêne est le seul arbre qui pourra réussir dans les localités atteintes par les fumées d'usines métallurgiques, surtout dans les terres qui en proviennent.

Dans l'exploitation des bois on doit avoir le plus grand soin de respecter la couverture du sol uniquement pour prévenir l'arid'té, surtout au voisinage des usines.

D'autre part M. R. Hasenclever a fait recueillir une série d'échantillons de feuilles et a trouvé dans 100 de matière sèche :

Provenance.	Espèce.	Acide sulfurique	Chlore.	Cendres.
Districts industriels de la Westphalie, loin des usines de grillages et des fabriques de produits chimiques.	Peuplier	2,74	0,62	13,96
	Tilleul	0,72	0,24	10,31
	Hêtre	1,32	0,33	9,20
	Pin sylvestre	0,56	0,53	4,22
	Peuplier	0,48	0,63	16,06
	Chêne	1,24	0,45	7,95
	Peuplier	1,49	0,74	12,91
Au voisinage d'usines de produits chimiques isolées.	Pin sylvestre	?	0,58	?
	Chêne	?	0,56	?

Il estime que la fumée de la houille agit à la fois sur la végétation et par les éléments goudronneux qui peuvent boucher les pores des feuilles et par la quantité plus ou moins grande d'acide sulfurique qu'elle contient, acide qui, par les temps humides, exerce une action corrosive sur les plantes. Toutefois cette influence de l'acide sulfurique est plus limitée dans le voisinage immédiat des usines que celle des autres gaz acides, et surtout de l'acide sulfureux qui porte ses ravages à une grande distance [1]. M. Richardson tient le chlore pour le gaz le plus dangereux.

Les végétaux herbacés et notamment les céréales souffrent moins des gaz acides que les plantes feuillues et les arbres. Toutefois, il est reconnu en Angleterre que, si les vapeurs des soudières viennent à s'étendre sur les champs de blé au moment de la floraison, il y a toujours beaucoup d'épis vides,

D'après Schubarth, l'action nuisible de ces vapeurs acides s'exerce autour des grandes usines dans un rayon de 500 à 1000 mètres : elle est naturellement plus énergique dans la direction des vents régnants. MM. Braconnot et Simonin ont trouvé dans la rosée des chlorures métalliques à une distance de l'usine de Dieuze variant de 200 à 1000 mètres.

Réglementation des usines en Belgique et en Angleterre. — Tant que les fabricants émettaient dans l'air les vapeurs acides de leurs usines, les dommages énumérés ci-dessus étaient très considérables. Pour quatre usines Belges, M. Schubarth a déterminé, en 1854, la quantité d'acide chlorhydrique qui s'échappait dans l'atmosphère en retranchant l'acide réellement produit de la quantité théorique qui devait se développer dans les fours à sulfate : le résultat de cette comparaison est contenu dans le tableau suivant :

1. Outre les usines métallurgiques où l'on grille les minerais sulfurés, les fabriques d'outremer et les verreries qui emploient le sulfate de soude émettent dans l'atmosphère de grandes quantités d'acide sulfureux.

DÉSIGNATION DES USINES.	Acide chlorhydrique produit par 100 de sel en poids.	Acide chlorhydrique recueilli réellement en poids.	Acide dégagé dans l'air.	
			En poids.	En mètres cubes par 24 heures.
Risle	53,00	30,10	22,90	632
Floreffe	54,69	38,00	16,69	304
Moustier	55,44	25,24	30,20	853
Auvelais	54,90	31,28	23,52	607

En Angleterre, avant que le Parlement ne prît en mains les intérêts lésés par les usines, la quantité de gaz condensé était relativement peu importante. Immédiatement après la mise en rigeur de l'Alkali Act de 1864, M. Angus Smith constatait que, malgré les progrès sérieux déjà réalisés, la quantité d'acide chlorhydrique dégagé dans l'atmosphère atteignait encore en moyenne 16 pour 100 de l'acide produit par le sel marin, et s'élevait, en certains points à 40 pour 100. Or, comme on traitait environ 300.000 tonnes de sel par an, l'atmosphère recevait annuellement près de 19 millions de mètres cubes d'acide chlorhydrique.

D'après les calculs de M. Fletcher, il se dégage encore aux environs de Saint-Helens par semaine :

Par la combustion du charbon. . . . . 800 tonnes d'acide sulfureux
Par le grillage du cuivre . . . . 580 — —
Par la fabrication du verre . . . . 180 — —
Par la fabrication des produits chimiques. . . . 25 tonnes d'acide chlorhydrique[1]

Aux environs de Stolberg, où sont réunies 28 fabriques de fer, de zinc, de plomb, de verre, de produits chimiques, etc., sur une superficie de 650 hectares, 220 cheminées vomissent par jour, en marche courante, 34,500 kilogrammes d'acide sulfureux provenant de la combustion de 1,150 tonnes de houille, et 51,358 provenant de la fabrication, plus 750 kilogrammes d'acide chlorhydrique, en somme environ 87 tonnes de gaz acides. L'énorme fabrique de produits chimiques de Rhenania n'entre dans ce compte que pour 4 pour 100. On voit que les usines de produits chimiques ne sont pas seules coupables des altérations de l'atmosphère. Mais on s'en prit d'abord à elles, d'une part parce que la fabrication de la soude entraîne des émanations désagréables reconnaissables dans le voisinage, acide sulfureux dégagé des fours à pyrite, acide sulfhydrique provenant des dépôts de marcs de soude, etc., outre les nuages d'acide chlorhydrique qui couronnent encore parfois les cheminées, d'autre part parce que l'acide chlorhydrique étant un produit fabriqué, chacun connaît son existence dans le voisinage, et qu'on en fait le bouc émissaire pour tous les dégâts causés dans les environs. Aussi les ordonnances de police qui ont été édictées en Angleterre et en Belgique n'ont-elles eu d'abord trait qu'aux usines de produits chimiques.

1. En France, M. de Freycinet estimait que l'on perdait la moitié de la production de l'acide chlorhydrique.

En Belgique, à la suite de l'enquête parlementaire de 1855, on décida que les fabricants de sulfate de soude seraient obligés d'employer des fours à moufle, à l'aide desquels on espérait obtenir une meilleure condensation de l'acide chlorhydrique. Cette obligation reposait en partie sur une erreur, car il est impossible pratiquement d'empêcher qu'il se produise des fissures dans la voûte de la moufle, et, comme la pression dans les carneaux à fumée est forcément inférieure à la pression dans la moufle, les vapeurs d'acide chlorhydrique passent en partie dans les gaz du foyer, et vont à la cheminée sans passer par les appareils de condensation. Ce n'est donc certainement pas à cette loi qu'il faut attribuer les progrès réalisés dans les usines belges. Toutefois, l'emploi des fours chauffés par des gazogènes a permis, depuis quelques années, de supprimer cet inconvénient en établissant un excès de pression dans les carneaux. On peut donc arriver avec les fours à moufle à une condensation bien complète. D'après M. Chandelon, en 1870 le rendement en acide chlorhydrique était très supérieur à celui de 1854 (d'environ 70 à 80 pour 100).

En Angleterre, on prit un autre moyen qui donna de suite de meilleurs résultats. L'ordonnance de 1864, connue sous le nom de *Lord Derby's alkali act*, porte que les fabricants de sulfate de soude devront condenser au moins 95 pour 100 de l'acide chlorhydrique dégagé dans leur fabrication, d'ailleurs en laissant aux industriels le choix des moyens. On reprocha à cette ordonnance d'administration publique de ne pas tenir compte des quantités réelles d'acide chlorhydrique dégagées : une usine fabriquant par jour 5 tonnes d'acide chlorhydrique pourrait, disait-on, perdre par exemple 0,5 tonne, soit 10 pour 100 de sa production sans causer de dommages notables. Dans une autre où l'on fabriquerait 100 tonnes par jour, et où l'on condenserait 99 pour 100 de la production, on émettrait en réalité une tonne d'acide chlorhydrique, c'est-à-dire le double. La première serait poursuivie, bien que déterminant les dommages les plus faibles, tandis que l'autre resterait indemne. D'après cet ordre d'idées, on aurait dû tenir compte avant tout des dégâts causés dans le voisinage. Mais l'application de la loi serait impossible dans un district où existeraient plusieurs usines. On ne pourrait discerner à quelle ou quelle fabrique il faudrait s'en prendre. D'ailleurs, il est clair que le degré de concentration des gaz acides exerce une grande influence sur les dégâts qu'ils causent. Une fabrique qui dégage 1 tonne d'acide chlorhydrique dilué de façon qu'il y en ait 10 grammes par mètre cube doit exercer plus de ravages qu'une autre qui en dégage 10 diluées de façon qu'il n'y en ait que 1 gramme par mètre cube. Les plantes souffrent d'autant plus que les acides qui les atteignent sont plus concentrés, et, sous ce rapport, peu importe la quantité totale d'acide qui les environne. Cette raison a déterminé une modification de la législation, et, en 1874 un nouvel *act* a prescrit qu'il ne devait y avoir que 1/5 de grain d'acide chlorhydrique par pied cube de gaz, soit $0^{gr}454$ par mètre cube, ou trois dix-millionièmes en volume. Il est également prescrit d'employer les procédés les plus parfaits pour retenir toute espèce de gaz nuisibles, notamment l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, le chlore et les vapeurs nitreuses : toutefois, en ce qui concerne le premier corps on fait exception pour la partie qui provient de la combustion du charbon. Cet article prescrit une pénalité de 1.250 francs par jour en cas d'infraction et de 500 francs par jour en cas de récidive, sans préjudice de l'action civile.

L'acide sulfureux n'est pas toujours condensé. On emploie généralement pour le retenir une tour traversée par une douche de lait de chaux qui donne du bisulfite de chaux. L'acide nitreux est facilement condensé dans les tours de Gay-Lussac.

Quant à l'acide chlorhydrique, l'effet de l'acte du Parlement fut immédiat. De 16 pour 100, le taux d'acide chlorhydrique s'abaissait à 1,20 pour 100 au 1er janvier 1855; un an plus tard il descendit à 0,88, l'année suivante à 0,73. D'après M. A. Smith, la majeure partie des usines n'émettent plus que $\frac{1}{25}$ de grain par pied cube, soit 0gr018 par mètre cube. Il fait d'ailleurs remarquer que ces chiffres ne peuvent prétendre à une exactitude absolue.

Contrôle de la condensation dans les usines de produits chimiques. — Les inspecteurs anglais contrôlent la condensation dans les usines en dosant les produits acides dans les gaz avant et après leur passage dans les appareils de condensation. On détermine par la mesure de la vitesse le volume entré et sorti pendant un temps connu. Le dosage à la sortie se fait dans les cheminées. L'anémomètre de Schwan décrit page 160 (acide sulfurique), sert à cette détermination.

Pour déterminer la vitesse des gaz dans les conduits ou la cheminée, M. A. Smith se sert d'un anémomètre particulier, fondé aussi sur la mesure des pressions géné-

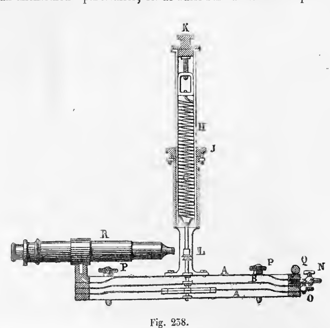


Fig. 238.

ratrices des vitesses ; il est représenté en coupe longitudinale figure 238. La figure 239 représente à plus grande échelle la coupe de la partie de l'instrument située immédiatement sous le ressort en spirale.

La partie inférieure de l'instrument consiste en deux disques de cuivre A.A. un peu bombés, entre lesquels est un troisième disque B relié au ressort en spirale C.

Le disque B n'est pas fixé rigidement à l'enveloppe qui porte les deux autres : il y est relié par une plaque en caoutchouc mince ou par une feuille de papier mince imperméabilisée par une solution de caoutchouc, qui divise l'appareil en deux chambres. Une membrane semblable G permet à une virole qui supporte le disque du milieu de prendre une petite course verticale et une troisième membrane semblable F ferme l'ouverture pratiquée dans le disque inférieur A. Le ressort en spirale C est suspendu dans un tube H que l'on peut soulever ou abaisser en tournant l'écrou J. Chaque tour de l'écrou soulève le tuyau de 1/10 de pouce anglais (2,54 millimètres). Sa circonférence supérieure est divisée en 100 parties égales, de sorte que chaque division correspond à un déplacement vertical d'un millième de pouce (0,0254 millimètres). A la partie supérieure de l'instrument se trouve une tige filetée K, servant de vis de réglage. En bas du ressort est une pointe L en face d'une autre M fixée sur la monture. Les robinets N et O communiquent respectivement avec les deux compartiments de l'anémomètre. L'horizontalité de l'appareil est réglée par les vis calantes P et les niveaux Q ; le microscope R sert à observer les pointes M et L.

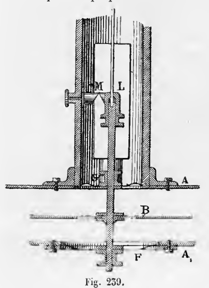


Fig. 239.

Pour se servir de cet instrument, on met en communication les deux robinets N et O avec les sources de pression. La pression la plus forte agit sur le compartiment supérieur. La différence de pression s'exerce sur la grande surface du disque B qui est poussé en bas et tend le ressort. On tourne alors l'écrou J jusqu'à ce que le disque B revienne exactement à son point de départ, ce que l'on reconnaît à ce que les deux pointes M et L se retrouvent exactement vis-à-vis l'une de l'autre. Le nombre de divisions dont on a tourné l'écrou J indique la pression cherchée si l'anémomètre a été préalablement taré. On peut ainsi mesurer très aisément une pression de $\frac{1}{120}$ de millimètre d'éther, et déterminer des vitesses d'air de 3 pouces (76 millimètres) par seconde.

Pour doser les produits acides dans les gaz des conduites, les inspecteurs officiels des usines font passer dans des liqueurs absorbantes un pied cube de gaz mesuré dans une paroi de caoutchouc.

Une commission instituée par l'Association des fabricants de soude anglais a publié des prescriptions pour le contrôle du dégagement des gaz des chambres de plomb et des condenseurs de l'acide chlorhydrique. On doit prélever d'une façon continue pendant 24 heures un pied cube anglais (28,315 litres) de gaz à l'heure.

Dans le cas des gaz des chambres de plomb, on fait passer le gaz dans quatre flacons absorbants dont trois contiennent une solution normale de soude, le qua-

trième de l'eau distillée[1]. Le contenu des flacons de lavage est divisé en trois lots : dans l'un, on dose l'acidité totale, dans le suivant les acides de l'azote, le troisième est réservé. La différence entre les deux dosages correspond aux acides du soufre. Le dosage des acides de l'azote se fait en versant lentement le liquide dans une solution demi-normale tiède et très acide de permanganate de potasse, que l'on achève de décolorer exactement avec quelques gouttes d'une dissolution d'acide sulfureux, puis on ajoute cette liqueur dans une solution acide de sulfate de fer titrée contenue dans un ballon dont on a chassé l'air par un courant d'acide carbonique. On fait bouillir pour dégager le bioxyde d'azote produit par la réaction du sel de protoxyde de fer sur l'acide nitrique, et on titre dans le ballon refroidi avec du permanganate de potasse le protoxyde de fer restant. On ne tient pas compte dans cette méthode pratique du bioxyde d'azote contenu dans le courant gazeux.

Pour le contrôle de la fabrication de l'acide chlorhydrique, on opère avec le même appareil d'absorption contenant de l'eau distillée au lieu de soude. On oxyde l'acide sulfureux avec du permanganate de potasse, on sature l'acide avec de la magnésie calcinée, puis on titre l'acide chlorhydrique au moyen d'une solution de nitrate d'argent, en se servant du chromate de potasse comme indicateur.

En France et en Allemagne, la législation ne force pas les industriels à condenser leurs vapeurs; ils ne sont en butte qu'aux réclamations des voisins, et doivent les indemniser des dégats causés. Au reste, la valeur croissante de l'acide chlorhydrique a fait plus que toutes les prescriptions administratives pour amener les fabricants à condenser les gaz des fours à sulfate.

Les nouveaux procédés métallurgiques par voie humide, la régénération du noir animal dans les sucreries, la saturation de la chaux après saponification calcaire, la régénération du soufre dès marcs de soude ont ouvert un large débouché à l'acide chlorhydrique étendu, et par suite permis d'utiliser les liqueurs acides provenant des dernières tours de condensation, tandis que l'acide en solution concentrée est réservé presque complètement à la préparation des chlorures décolorants, du chlorate de potasse, du phosphate de chaux précipité des os, et à celle du chlorure double d'aluminium et de sodium pour la production de l'aluminium métallique.

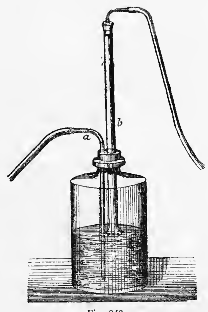


Fig. 240.

1. Ces flacons ont la disposition ci-contre (fig. 240). Le gaz arrive par le tube *a*, traverse le liquide absorbant et s'échappe à travers les petits trous de la boule terminant le tube *b*. Ce tube est plein de fragments de porcelaine. Le gaz, en pénétrant dans le tube *b*, y entraîne un peu du réactif absorbant : ce tube doit donc être assez long pour qu'il n'y ait pas d'entraînement de liquide. Quand on veut faire l'analyse, il faut rincer soigneusement le tube avec de l'eau distillée.

CONDENSATION DE L'ACIDE SULFUREUX.

Différentes dispositions ont été proposées pour absorber l'acide sulfureux se dégageant des usines.

Cl. Winkler essaya le procédé suivant pour condenser l'acide sulfureux qui se dégage des fabriques d'outre mer de Schinder Werk, et qu'on avait d'abord tenté, sans succès, de recueillir en faisant traverser aux gaz acides une grande tour de plomb garnie de coke et arrosée d'eau. Il remplaça l'eau par l'acide sulfurique nitreux à 60°, pensant que l'acide sulfureux se trouverait instantanément oxydé et que le bioxyde d'azote produit serait transformé par l'oxygène en excès en acide nitreux, de sorte que l'acide sulfurique nitreux serait constamment régénéré. L'opération tentée en grand échoua complètement, parce que l'humidité apportée par le gaz étend rapidement l'acide sulfurique jusqu'au point où il ne retient plus les vapeurs nitreuses. On essaya de dessécher les gaz avant leur entrée dans la tour, mais le résultat ne fut guère meillenr, parce que l'absorption est trop lente et que le procédé demanderait l'installation de trop grands appareils absorbants.

On pensa alors à obtenir au moyen des gaz acides de l'hyposulfite de soude, en réduisant par le charbon le sulfate de soude qui provient du lavage de l'outre mer, ou en le transformant en sulfure par le sulfure de baryum, et arrosant avec le sulfure de sodium en dissolution la tour à coke. Dans des essais en petit, l'absorption fut complète. Les gaz contenaient à l'entrée 1,5 pour 100 d'acide sulfureux, et on en trouvait à peine trace à la sortie. La lessive de sulfure de sodium était parfaitement décolorée, et n'était troublée que par du soufre précipité, et on arrivait à en extraire par concentration beaucoup d'hyposulfite. Mais, quand on vient à opérer en grand, on ne peut obtenir ni soufre ni hyposulfite, parce qu'à la température de 40° il ne se forme plus que du tétrathionate de soude d'après la réaction $NaS+3SO^2=NaO.S^4O^5$. Le tétrathionate évaporé donnait un dépôt de soufre se rassemblant rapidement, et se ransformait en sulfate de soude avec dégagement d'acide sulfureux :

$$NaO,S^4O^5 = NaO,SO^3 + SO^2 + 2S.$$

Le sulfate de soude traité par du sulfure de baryum régénérait le sulfure de sodium et le soufre restait pour payer une partie des frais de traitement. Mais cette opération exigeait la surveillance continuelle d'un chimiste ; aussi, après l'avoir fait fonctionner en 1876 et 1877, renonça-t-on à tirer partie de l'acide sulfureux, et se borna-t-on à l'arrêter en faisant circuler les gaz dans trois grandes chambres en bois et maçonnerie contenant de gros fragments de roche calcaire (pierre à chaux, craie, dolomie etc.). La couverture en bois est percée d'un grand nombre de petits trous servant à l'introduction d'eau en pluie. Les liquides s'écoulent par un canal souterrain. Un ventilateur détermine le tirage dans l'appareil.

Dans d'autres installations, on fait circuler les gaz acides dans des chambres où ils rencontrent du lait de chaux projeté en pluie sur des claies inclinées (procédé Goodfellow). Ce procédé prend peu de place, et la chaux employée est transformée pour les 2/3 en sulfate et sulfite de chaux. Ce procédé doit revenir assez cher, à cause des grandes quantités de lait de chaux à employer.

M. Freytag à proposé de diriger dans une tour arrosée d'acide sulfurique à 50°, les gaz des fours de grillage contenant 1 pour 100 environ d'acide sulfureux et 2 à 3 gr. d'acide sulfurique par mètre cube. Le principe de l'opération étant évidemment basée sur l'idée que l'acide sulfurique était à l'état anhydre et se dissoudrait dans l'acide étendu. Ce n'est pas probable, car, entre les fours et les tours d'absorption l'acide a tout le temps de s'hydrater. Quant à retenir l'acide sulfureux, il n'en était pas question. Ce procédé n'a pas réussi.

Un procédé récent de Cl. Winkler consiste à faire circuler les gaz dans des vastes chambres remplis de copeaux de tôle humides : il se forme du sulfate, du sulfite de fer et du soufre. L'expérience ne s'est pas encore prononcée sur la valeur de ce procédé.

M. H. Roessler a proposé la méthode suivante qui réussit, paraît-il, dans les usines d'affinage d'or et d'argent de Francfort. Le mélange gazeux dégagé des chaudières d'affinage est refoulé par un injecteur Kœrting dans un long tuyau en plomb percé de petits trous d'où les gaz s'échappent à l'état très divisé dans une solution de sulfate de cuivre où plonge du cuivre cémenté. Celui-ci se dissout et presque tout l'acide sulfureux est retenu sous forme de sulfate de cuivre. D'après l'inventeur le sulfate de cuivre servirait à transporter l'oxygène, comme le font les produits nitreux dans la fabrication de l'acide sulfurique. L'acide sulfureux déterminerait en s'oxydant la production de sulfate de protoxyde de cuivre qui serait immédiatement peroxydé par l'oxygène contenu dans le mélange gazeux, et l'acide libre formé se fixerait sur le cuivre métallique.

M. Roessler se propose d'appliquer sa méthode pour retenir l'acide sulfureux qui échappe des fabriques d'acide sulfurique.

Somme toute, au point de vue de l'acide sulfureux, la question est loin d'être vidée.

CONDENSATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

La condensation de l'acide chlorhydrique revient en définitive à une dissolution de ce gaz dans l'eau. Le gaz chlorhydrique est très soluble ainsi que le montre le tableau ci-dessous emprunté au travail de MM. Roscoë et Dittmar, relatif à la solubilité de l'acide chlorhydrique à diverses températures sous la pression normale.

1 gramme d'eau absorbe.			
à 0°C	0 gr. 825 HCl	à 32°C	0 gr. 665 HCl
4	0, 804	36	0, 649
8	0, 783	40	0, 633
12	0, 762	44	0, 618
16	0, 742	48	0, 603
20	0, 721	52	0, 589
24	0, 700	56	0, 575
28	0, 682	60	0, 561

A 15° l'acide saturé contient 42,2 pour 100 d'acide chlorhydrique et 57,8 d'eau. Dans les fabriques, le produit le plus fort ne contient que 30 à 32 pour 100 d'a-

cide et marque de 20 à 21°B. Par conséquent, pour transformer en acide de cette force tout l'acide chlorhydrique gazeux provenant de 100 kilogr. de sel, il faudrait théoriquement 135 à 149 litres d'eau. Dans la pratique, où l'on produit forcément aussi de l'acide plus faible, on compte sur une quantité d'eau sensiblement double 280 à 300 litres.

Appareils de condensation. — Quand on se décida à condenser l'acide chlorhydrique pour éviter les réclamations du public, on chercha d'abord à se débarrasser des quantités dont on ne trouvait pas la vente, en faisant circuler les gaz avant de les envoyer aux cheminées dans des canaux souterrains où ils rencontraient de place en place des filets d'eau. Mais l'eau traversait trop vite le courant gazeux pour absorber une quantité notable d'acide.

A côté de ce système, il faut citer celui des réservoirs couverts aériens ou souterrains.

Ces réservoirs dont la capacité atteignait dans quelques usines 4000 mètres cubes avaient une très petite profondeur et présentaient par suite un très grand développement. On ne les remplissait qu'à moitié d'eau, pour laisser passage au courant gazeux, que des murs en chicane forçaient à lécher la surface du liquide suivant un long trajet. Ces murs n'étaient pas continus dans la partie immergée de façon à laisser communiquer le liquide d'un compartiment avec celui des compartiments voisins.

On voit encore à l'usine de Rassuen un véritable labyrinthe formé par ces réservoirs. Ce dispositif très encombrant a été abandonné à cause du prix énorme des terrains qu'il fallait sacrifier pour l'appliquer et à cause de son inefficacité. On arrivait ainsi à la rigueur à condenser l'acide pur des cuvettes, mais celui des calcines mélangé d'une grande quantité d'air échappait presque complètement à la condensation. L'insuccès de ces réservoirs doit être attribué en grande partie à ce qu'ils n'étaient pas établis d'une façon rationnelle. Il n'y avait pas un contact suffisant des gaz et du liquide, ni une disposition de marche méthodique. D'ailleurs, quand on ne pouvait pas écouler cette eau dans les rivières, elle devenait bientôt elle-même un encombrement. Quelquefois on se bornait, pour s'en débarrasser à l'envoyer dans des puits perdus. Ailleurs on neutralisait les gaz acides ou l'eau de condensation avec du calcaire. Dans l'usine Kuhlmann à Amiens, on faisait circuler les gaz a leur sortie des bonbonnes de condensation dans d'autres bonbonnes contenant de l'eau de chaux. En un mot les gaz acides des fours à sulfate étaient une source d'embarras et de dépense.

Dans beaucoup d'usines du midi de la France, on est obligé de condenser l'acide sans l'utiliser dans le seul but d'éviter de payer les dommages-intérêts aux voisins. M. Rougier de Septèmes, à Marseille, pour atteindre ce but, fait passer les vapeurs acides dans de larges canaux cimentés avec du marc de soude; les gaz lèchent d'abord une nappe d'eau à niveau constant, dans un bassin couvert, puis s'engagent dans un canal en pente long de 500 mètres, aboutissant à une large cheminée de 10 mètres de hauteur garnie de moellons calcaires arrosés avec l'eau qui alimente le bassin. L'effet de condensation se trouve ainsi accru par l'action de l'acide sur le calcaire. Le chlorure de calcium formé est entraîné par l'eau qui s'écoule et se rend à la mer.

A l'usine de Salyndres, les vapeurs acides qui s'échappent des appareils de condensation passent dans une chambre garnie de calcaire et arrosée d'eau.

En 1836, Gossage trouva la vraie solution par l'emploi d'une tour à coke traversée de haut en bas par de l'eau, et de bas en haut par les gaz à épuiser. L'emploi raisonné de batteries de bonbonnes, d'auges en pierres et de tours de lavage fournit le moyen de condenser utilement l'acide chlorhydrique.

On doit s'attacher dans l'installation d'un appareil de condensation à remplir les trois conditions suivantes :

1° Refroidir le mieux possible les gaz avant de les introduire dans les appareils condenseurs ;

2° Faire circuler les gaz et l'eau en sens inverse.

3° Établir entre eux un contact intime et prolongé.

On condense généralement à part les gaz de la cuvette et ceux de la calcine. surtout quand celle-ci est à réverbère.

Les gaz de la cuvette sont riches en acide chlorhydrique, froids et humides ; ils sont donc faciles à condenser. Ceux de la calcine sont très chauds, secs, et très dilués, il faut donc de vastes appareils pour les retenir.

Les appareils de condensation sont de deux types :

1° Les bonbonnes ou les auges où le contact se produit à la surface plane des liquides absorbants.

2° Les tours où le contact est déterminé d'une façon plus parfaite par la division des gaz et du liquide à la surface des matériaux très divisés.

Dans les deux cas, les liquides et les gaz circulent en sens inverse. Le plus souvent maintenant on combine les deux types dans le même appareil.

Conduites pour amener les gaz des fours aux appareils de condensation. — Les conduites intercalées entre les fours et les appareils de condensation doivent concourir à refroidir les vapeurs acides et surtout à condenser la vapeur d'eau qui les accompagne et qui est le véhicule le plus important de la chaleur. De la sorte on arrive à obtenir une condensation complète en employant le minimum d'eau possible et retirant l'acide au maximum de concentration. Les chiffres suivants empruntés à un rapport de M. A. Smith montrent comment s'effectue la condensation de la vapeur d'eau en présence de l'acide chlorhydrique. Dans une usine de Saint-Helens, on décomposait. en 24 heures, 6,1 tonnes de sel brut, qui théoriquement devaient dégager 3,808 tonnes d'acide chlorhydrique sec, soit fournir 12,694 tonnes d'acide chlorhydrique liquide ayant pour densité 1,115 (30 pour 100 d'acide chlorhydrique). La condensation se faisait dans une tour, mais auparavant les gaz traversaient deux auges, dont la plus petite était tout contre la cuvette et la calcine. Il s'y condensait en 24 heures environ 9,4 litres d'acide à 27 pour 100, très impur, et ayant une température de 46°. Dans la seconde, plus éloignée du four, on condensait en 24 heures 1,362 mètre cube d'acide chlorhydrique à 31 pour 100, à une température de 32°. La tour produisait dans le même temps 11,326 mètres cubes d'acide à 29 pour 100, à la température de 54,5°. Soit en total 3,709 tonnes ou 97,4 pour 100, de la production théorique. Deux expériences faites à deux phases différentes de la décomposition ont donné les quantités suivantes d'acide chlorhydrique et de vapeur d'eau dans les gaz acides dégagés :

PRISE D'ÉCHANTILLON.	Grammes d'eau dans 1 mètre cube de gaz.	Grammes d'acide chlorhydrique dans 1 mètre cube de gaz.
(a) A 1 mètre de la cuvette, près de la calcine, à l'entrée de la tour......	1109,27 44,35 51,06	1511,99 304,55 293,38
(b) A 1 mètre de la cuvette, près de la calcine, à l'entrée de la tour.....	146,00 1,46 16,25	129,66 65,45 37,85

La température des gaz au sortir de la cuvette était 180°, au sortir de la calcine 515°.

Les conduites aériennes sont en terre cuite, en verre, en fonte, ou en pierre. Pour les tuyaux en poterie, on doit choisir des terres spéciales, et n'employer que les pièces parfaitement cuites : généralement on préfère les tuyaux façonnés à la main. Tantôt on les choisit coniques pour qu'ils s'emboîtent l'un dans l'autre, tantôt on leur donne un bout mâle et un bout femelle. Ils ont une longueur d'environ $1^{m},50$, et une épaisseur de 15 à 25 millimètres. On les fait souvent cuire dans du goudron épais pour les imperméabiliser. Les joints sont quelquefois fait au minium, mais on préfère généralement les garnir à chaud avec un mélange d'argile fine et de brai de goudron épais malaxé avec soin. Les tuyaux de la maison Doulton sont très bons pour cet usage, en ce qu'ils sont très minces, et résistent assez bien à des variations de température. Ils n'ont pas besoin d'être goudronnés.

Les tuyau en verre ont été très employés en Angleterre, ils ont l'avantage d'être parfaitement imperméables et de refroidir bien les gaz, mais ils cassent facilement et sont par suite d'un entretien très coûteux. On y a généralement renoncé pour cette raison. Leur forme est conique.

Les tuyaux en fonte, ou les canaux en dalles de fonte sont spécialement employés pour les gaz de la calcine, surtout lorsqu'on travaille avec des calcines à flammes. On sait que la fonte résiste parfaitement aux gaz chauds, mais il faut éviter de l'employer dans les parties où peuvent se faire des condensations : c'est-à-dire dans les parties où la temperature peut s'abaisser en dessous de 120°. Les tuyaux ont 16 à 25 millimètres d'épaisseur et une longueur de 3 mètres. Les joints sont à collerettes boulonnées, ou à emboitement, ou bien on pose les tuyaux bout à bout, on recouvre les bouts par un anneau de fonte et on garnit le joint avec un mastic de goudron et d'argile. Parfois les tuyaux sont formés de deux demi-cylindres : on les nettoie alors facilement en enlevant la moitié supérieure.

Parfois, on emploie des tuyaux taillés en une pièce ou deux pièces dans des pierres. Ils sont spécialement destinés aux parties de la conduite les plus voisines des fours, où les variations de température sont le plus à craindre.

Il est bon de ménager des regards de nettoyage sur les conduites des gaz de la calcine. Ces conduites recevant des gaz très chauds doivent avoir une longueur beau-

coup plus grande que celles qui reçoivent les gaz des cuvettes. Elles doivent aussi présenter un plus grand diamètre. Ainsi, pour des cuites de 500 à 700 kilogrammes de sel, on emploiera pour la conduite des gaz des cuvettes un diamètre de $0^m,35$ à $0^m,50$: celle des gaz de la calcine $0^m,40$ à $0^m,50$ quand c'est une moufle, $0^m,70$ quand la calcine est à réverbère.

On combine souvent les divers matériaux dont il vient d'être question pour former une conduite. Ainsi au départ on peut employer un canal à section carrée dont la face inférieure serait formée de dalles de grés ou de lave reposant sur des longrines de bois et assemblées à recouvrement; les joints seraient garnis de mastic de goudron, les faces latérales seraient en demi-briques refractaires cuites dans le goudron, et maçonnées au mastic de goudron, et le ciel de dalles de fonte, autant du moins qu'il n'y aurait pas à craindre de condensations. Ces dalles faciles à soulever permettraient de nettoyer facilement le canal : le joint pourrait être formé de cendres fines.

On ne pourrait guère compter que sur la surface métallique pour refroidir les gaz.

Lorsque les fours sont établis dans le voisinage immédiat des appareils de condensation, on donne au canal un développement convenable par l'emploi de parties verticales intercalées dans les conduites.

Quand il y a des carneaux souterrains, ils comptent à peine comme surface réfrigérante. Toutefois, s'ils avaient un développement suffisant, il pourrait arriver que la condensation des vapeurs déterminât la ruine des maçonneries.

Les renseignements suivants puisés dans les rapports des inspecteurs de l'Alkali Act donnent quelques renseignements sur le refroidissement des gaz dans les divers types de conduites.

(*a*) Une conduite en poterie de $0^m,30$ de diamètre recevait le mélange des gaz de la moufle et des gaz de la calcine à 170°. A $1^m,87$ du four la température était 156°,5, et à $2^m,17$, 110°. Là cette conduite aboutissait à une auge en pierre de 6 mètres de capacité, les gaz en ressortaient à 76°; puis, après avoir traversé une nouvelle conduite de $0^m,30$ de diamètre et de 15 mètres de longueur, ils n'avaient plus que 60°. La température extérieure n'était que 6°.

(*b*) Une conduite aérienne en briques de 48 mètres de longueur et de $0^m,77$ de section (le dévelopqement de la section n'est pas indiqué ce qui fait penser que la section est carrée) recevait les gaz de la calcine. Ils entraient à 360° et sortaient à 88°.

(*c*) Une conduite aérienne en fonte de 39 mètres de longueur et de $0^m,67$ de diamètre recevant également les gaz de la calcine à 360° les refroidissait à 158°. (?) A Newcastle les conduites en poterie ont ordinairement 80 mètres de longueur.

On donne ordinairement aux conduites $0^m,120$ de capacité par 100 kilogrammes de sel décomposé en 24 heures. Mais il y a d'une usine à l'autre des variations énormes (de $0^{m.c.},06$ à 4 mètres cubes). Un tel écart montre que dans certaines installations on ne tient pas suffisamment compte de la question du refroidissement, aussi est-il arrigé que le coke des tours se soit enflammé.

Les conduites des gaz de fours à réverbère demandent un nettoyage fréquent. Elles s'obstruent par des dépôts de sulfate de soude entraîné mécaniquement et de sels produits par la réaction de l'acide sulfurique sur les matériaux même de la

conduite. Les analyses suivantes empruntées à l'ouvrage de M.M. Lunge et Naville donnent une idée de la composition de ces dépôts.

Oxyde de fer	19,866	26,946	6,400	19,483	27,407
Alumine	3,171	4,614	2,545	3,905	4,689
Chaux	0,371	0,486	2,110	1,383	0,482
Magnésie	0,414	0,298	0,751	0,708	0,281
Sodium	11,511	2,808	24,093	12,653	6,003
Silice	6,049	3,509	13,020	3.292	4,166
Acide sulfurique SO^3	53,212	48,077	48,695	54,286	26,220
Chlore	2,141	2,034	0,092	2,278	20,409

Douches pour refroidir et laver les gaz acides. — On emploie parfois, pour refroidir les vapeurs acides avant de les envoyer aux appareils de condensations, les purifier de l'acide sulfurique qui les souille, et fournir une quantité convenable d'humidité une tour de petites dimensions appelée douche (*shower bath.*). Ces douches servent souvent aussi à condenser la majeure partie de la suie quand on chauffe les calcines à la houille. Souvent c'est une tour à garniture peu serrée de petites dimensions. Le gaz y séjourne trop peu de temps en contact avec l'eau pour que celle-ci se charge d'une quantité un peu notable d'acide. C'est surtout de l'acide sulfurique qui s'y condense. L'eau de ces douches est généralement perdue.

La fig. 241 est relative à un système de douches installé par M. Schaffner à Aussig, pour refroidir les gaz d'un four à moufle où l'on décompose 4800 kilogr. de sel par jour. On y fait couler par intermittences, quatre fois par jour, une faible quantité d'eau par une pomme d'arrosoir, pour refroidir et humecter simplement la garniture. Les eaux de lavage sont évacuées de temps en temps par un tube à robinet partant du bas de la douche.

APPAREILS DE CONDENSATION.

Il y a trois types d'appareils employés pour la condensation des vapeurs chlorhydriques. Ce sont les bombonnes ou les auges, les tours, et enfin un système mixte composé de bombonnes ou d'auges et de tours.

Bombonnes. — Les systèmes de bombonnes employés pour la condensation des vapeurs d'acide chlorhydrique sont disposés sur le principe de la saturation méthodique. On les dispose d'habitude en deux rangées pour obtenir une section de passage suffisante. Il y a ordinairement une batterie pour les gaz de la cuvette, et une pour ceux de la calcine. On emploie, pour un four à flamme de dimensions ordinaires, 40 à 50 bombonnes de 200 litres dans la première batterie, et 70 à 80 pour la seconde. Les bombonnes sont munies chacune de deux tubulures latérales destinées à les relier l'une à l'autre par des tuyaux courbes en poterie. Ces tuyaux ont un assez grand développement pour fournir une surface étendue à l'action réfrigérante de l'air, leur diamètre est de $0^m,15$ à $0^m,20$. Le courant gazeux tra-

verse les bombonnes en sens inverse du mouvement des liquides. A cet effet, on fait couler, dans la bombonne de queue, un filet continu d'eau qui détermine un écoulement de chaque bombonne dans la suivante.

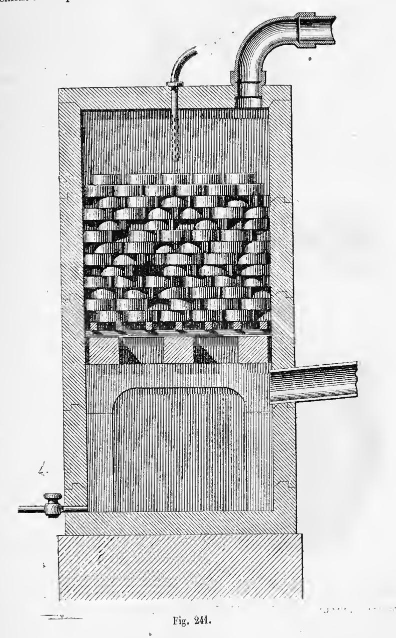
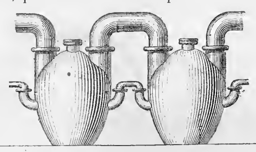


Fig. 241.

L'écoulement peut se produire de plusieurs façons : soit en disposant les bouteilles sur un plan incliné, soit en les réunissant par des syphons partant des

tubulures latérales (fig. 242), soit enfin au moyen de gros tuyaux de caoutchouc épais, qu'on introduit en les comprimant dans les ajutages latéraux de chaque bombonne (fig. 243). Les tubes laissent le liquide entrer naturellement dans la panse de chaque bombonne par un des ajutages, et en sortir par l'ajutage opposé en regard du premier. L'eau est introduite par un tube entonnoir.


Fig. 242.

Cette disposition, et toutes celles du même genre, présentent l'avantage que le liquide s'écoule spontanément d'une bombonne dans la suivante sans entraîner de manipulations. L'appareil, une fois en route, peut fonctionner très longtemps sans demander d'autre entretien que la correction des fuites et le remplacement des pièces brisées. De plus, on peut régler une fois pour toutes le débit de l'eau, de façon que la solution acide sorte toujours au même état de concentration. Par contre, la disposition représentée par les figures 242 et 243 est peu propre à fournir de l'acide concentré. En effet, dans les différentes bouteilles, l'absorption du gaz chlorhydrique se produit naturellement à la surface supérieure du liquide, et l'acide le plus fort, étant aussi le plus dense, descend constamment au fond au fur et à mesure de sa formation, tandis que l'acide faible circule d'un bout à l'autre. Il est donc bien préférable de prendre la disposition un peu plus coûteuse que l'on adopte généralement aujourd'hui; on puise dans chaque bombonne l'acide du fond pour l'amener dans la suivante à la surface (fig. 244). La communication est faite par un gros tube de caoutchouc emboîtant les ajutages. Sur cette figure, à plus grande échelle, on voit la rainure annulaire formant joint hydraulique qui reçoit les tuyaux courbes de jonction. Cette disposition permet de remplacer rapidement les bombonnes cassées, mais donne lieu à des émanations très désagréables que l'on combat efficacement en remplissant de temps en temps la rainure avec de petits morceaux de calcaire. Ceux-ci saturent l'acide chlorhydrique qui se

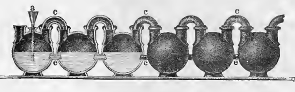


Fig. 243.



Fig. 244.

condense dans les conduits et coule dans les rigoles, de sorte que le joint hydraulique est en réalité formé par une solution saturée de chlorure de calcium qui dissout l'acide chlorhydrique beaucoup moins bien que l'eau ordinaire [1].

Dans certaines installations, on ne fait pas arriver d'eau dans les premières bombonnes de la série qui ne servent alors qu'à achever de refroidir les gaz chauds à et condenser les vapeurs d'acide sulfurique, de sorte que l'acide que l'on recueille dans le reste de la batterie est plus pur.

Quand la batterie a fonctionné longtemps, on trouve dans les premières bombonnes des quantités notables de sélénium, provenant de l'acide sulfurique.

Auges en pierre. — Les auges en pierre sont formées soit d'un grès inattaquable aux acides, soit de lave. En France, on emploie généralement la lave de Volvic, ou le grès des Vosges. En Angleterre, le grès du Yorkshire est très propre à cet usage, il se clive facilement à l'aide de coins de fer et résiste à l'acide chlorhydrique bouillant. Dans le district de la Tyne, on emploie aussi d'autres qualités de grès siliceux; le grès d'Heworth a plus de durée que celui du Yorkshire, mais ne se clive pas, il faut le tailler. En Allemagne, on emploie un grès houiller.

Lorque la qualité de pierre dont on dispose n'est pas absolument imperméable ou réfractaire, on cuit les dalles toutes taillées dans du goudron de consistance moyenne chauffé à l'ébullition. Le goudronnage dure au moins huit jours, de façon que la pierre soit parfaitement pénétrée, au moins à une profondeur de 1 centimètre. Les bois et les ferrures qui touchent les auges doivent être aussi parfaitement goudronnés.

Les auges sont rarement d'une seule pièce; le couvercle est formé par une dalle. Le plus souvent on les construit en plusieurs pièces. Les joints, parfaitement taillés, sont rendus étanches, soit en serrant par des tirants les dalles sur des bandes de caoutchouc, soit en emboîtant l'une dans l'autre, après les avoir chauffées, les dalles qui forment les différentes faces, et dans les joints desquelles sont ménagées des rainures où l'on tasse du mastic de goudron, ou bien où l'on coule du soufre fondu. Ce dernier moyen de remplir les joints est excellent quand il est soigneusement exécuté, mais on ne peut l'employer pour les parties exposées à une température supérieure à 110°. Le couvercle est emboîté dans une rainure pratiquée sur les faces verticales et serré par des tirants accrochés sous la dalle de fond.

La dalle de fond a généralement $0^m,15$ d'épaisseur, celles des côtés ont de $0^m,10$ à $0^m,15$, le couvercle de $0^m,075$ à $0^m,10$.

1. Comme généralement le rebord intérieur du joint est moins élevé que le rebord extérieur, l'acide faible, qui peut y ruisseler, et qui surnage la solution saturée de chlorure de calcium en s'y mélangeant très peu, retombe dans les bombonnes.

Lorsqu'on réunit les tuyaux de raccord aux bombonnes à joint sec, on peut employer le mastic au caoutchouc ou le mastic au goudron. Le mastic au caoutchouc est avantageux en ce qu'il laisse un peu de jeu aux pièces, circonstance très avantageuse pour des appareils soumis à des variations de température. Il est plus facile à détacher en cas de réparations que le mastic au goudron.

On dispose souvent les bonbonnes en gradins avec différence de niveau de deux ou trois centimètres, mais cette précaution n'est pas nécessaire.

Pour retirer l'acide des bombonnes, on peut disposer sur celle de tête un robinet en grès, ou simplement adapter à son ajutage de sortie un tube de caoutchouc dont on règle l'écoulement par une pince en bois, ou en élevant le caoutchouc à un niveau convenable.

Les batteries de bombonnes sont généralement disposées sur un sol asphalté.

La capacité des auges, et par suite leur nombre, varie naturellement avec les dimensions des dalles qu'on peut se procurer. Celles-ci dépassent rarement 3 mètres à 4 mètres de long sur 1 mètre à $1^{m},50$ de large.

Les gaz passent d'une auge à l'autre par des tuyaux en grès fixés sur les couvercles. Les liquides circulent en sens inverse du mouvement des gaz par des tubes en verre ou en grès scellés au soufre ou au goudron sur les faces verticales. Les coudes de raccordement sont en caoutchouc.

On dispose souvent les auges en gradins, mais ce n'est pas nécessaire. Il s'établit en effet spontanément une différence de niveau dans les liquides, d'une auge à l'autre, suffisante pour déterminer l'écoulement et compenser les différences de densité. La capacité réservée aux gaz va donc en diminuant à mesure qu'ils s'avancent dans la série, mais leur volume diminue aussi par suite de leur refroidissement et de la condensation.

Quand les auges sont en dalles minces, leur surface agit partiellement comme un réfrigérant.

Les auges et les bombonnes constituent des condenseurs très médiocres et très encombrants. La condensation de l'acide chlorhydrique n'ayant lieu qu'à la surface du liquide est très imparfaite dès que les gaz sont par trop étendus, donc il serait à peu près impossible de s'en servir pour les gaz pauvres des fours à réverbère. On ne les emploie guère que pour la condensation des vapeurs acides venant de la cuvette ou des moufles, et encore les combine-t-on presque toujours avec une tour à coke, ainsi qu'on le voit figure 245.

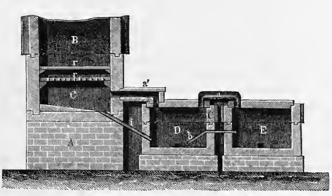


Fig. 245.

Dispositif de MM. Newall et Bowman.— En vue de faciliter la condensation de l'acide chlorhydrique dans les auges, en augmentant les surfaces de contact, MM. Newall et Bowmann ont imaginé de projeter dans le courant gazeux une pluie d'eau ou acide faible présentant ainsi une surface d'absorption énorme. Le liquide (eau ou acide faible provenant des appareils précédents) s'écoulait sous une pression de plusieurs mètres par un ajutage en platine de 0,5 à 1 millimètre carré d'ouverture fixé dans le couvercle, et se pulvérisait sur un petit disque de platine disposé devant l'ajutage.

La condensation très rapide des vapeurs dégageait une quantité notable de chaleur

latente, il fallait refroidir les gaz dans leur passage d'une auge à l'autre. Dans ce but, on donnait un grand développement aux tuyaux de communication.

Cette idée, juste et ingénieuse, fut d'abord accueillie favorablement en Angleterre; on espérait ainsi diminuer de beaucoup les frais de construction des tours, et même appliquer ce procédé à la condensation de toutes sortes de vapeurs, mais les usines qui avaient monté des appareils basés sur ce principe ont dû y renoncer à cause des obstructions trop fréquentes des ajutages.

Tours de condensation. — Ainsi que nous l'avons déjà dit, la tour de condensation, imaginée en 1836 par Gossage, constitue le dispositif le plus perfectionné. On peut considérer l'invention de cet appareil comme un des progrès les plus importants réalisés dans l'industrie de la soude.

Le principe de cet appareil est le même que celui de la tour de Gay-Lussac, c'est-à-dire qu'on y fait circuler les gaz en sens inverse de l'eau amenée à un très grand état de division par son écoulement sur des matériaux de petites dimensions et inattaquables par l'acide chlorhydrique.

Ces tours ont généralement une petite section et une grande hauteur. Leur construction exige de grandes précautions pour permettre d'éviter les fuites et l'usure rapide que détermineraient les suintements d'acide chlorhydrique chaud. On les établit parfois à section ronde avec des pièces en poterie façonnée, mais elles n'ont alors que peu de hauteur et ne font que compléter un système de condensation. Quand il s'agit de condenser les gaz des fours à réverbère, on se sert uniquement de tours à section carrée ou rectangulaire, construites en pierres siliceuses inattaquables.

Construction des tours. — A cause de la grande hauteur que l'on donne à ces tours, il est essentiel que les fondations soient extrêmement solides, car, si elles venaient à céder et si la tour s'inclinait, l'eau et les gaz suivraient deux chemins parallèles sans se condenser. On poussera donc les fouilles jusqu'au sol résistant, et, sur un bon lit d'asphalte, on établira un massif de fondation en grandes dalles siliceuses maçonnées au mastic de goudron. Sur ce massif on montera, jusqu'à la hauteur convenable, des piles de maçonnerie en pierres de taille maçonnées de même. Le niveau supérieur de ces piles est déterminé de façon que l'acide puisse se rendre directement aux réservoirs. Toute la partie aérienne de cette maçonnerie sera rejointoyée au goudron, et il est même bon d'en entourer la base d'un glacis d'asphalte pour protéger les fondations contre les infiltrations. Par raison d'économie, on s'arrange d'habitude pour monter plusieurs tours sur le même massif. Les piliers sont couronnés de grandes dalles qui portent la tour et sa charpente.

Sur ces dalles on pose d'abord la pièce qui doit former le fond de la tour. C'est une dalle en pierre taillée en écuelle, de façon que les pièces verticales de la première assise soient dans la partie creuse. De la sorte, s'il se produit des suintements dans les joints, ils ne peuvent couler jusqu'aux fondations.

On fait les joints verticaux, soit avec des lames de caoutchouc, soit avec un mastic de goudron ou de soufre. Les joints horizontaux sont souvent garnis avec des bandes de caoutchouc, ou des bandes de flanelle imbibées dans un mélange d'une partie de vernis, deux parties de minium et trois de sulfate de baryte. Le soufre constitue

encore la meilleure garniture. Les joints horizontaux ne sont pas établis suivant une surface plane; on les taille généralement à tenon et mortaise, en donnant une surface inclinée vers l'intérieur (fig. 246 et 247) pour que l'acide ne puisse y séjourner. Les joints horizontaux d'une assise alternent généralement deux à deux à des niveaux différents, mais équidistants, ce qui consolide l'édifice.

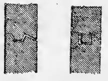



Fig. 246. Fig. 247.

L'épaisseur des dalles varie avec la hauteur de la tour et la qualité des matériaux. Avec de très bonnes pierres elle est de 15 à 18 centimètres dans le bas et de 10 à 12 dans le haut. Les assises sont consolidées par des tirants qui resserrent les joints. Pour cela les dalles traversées par les tirants dépassent la façade de la tour de 20 à 25 centimètres (fig. 248). Les têtes et boulons des tirants ne portent pas sur la pierre, qu'ils pourraient égrener, mais sur des planches qui s'élèvent du haut en bas de la tour et servent encore à la consolider, en même temps qu'elles répartissent régulièrement la pression contre les dalles. On utilise parfois aussi, pour cela, les poutres mêmes qui portent les réservoirs à eau. Ces poutres et les tirants doivent être soigneusement goudronnés; il faut les visiter souvent.

Fig. 248.

Fig. 249.

Une autre disposition représentée figure 249 permet de supprimer totalement les armatures et les charpentes, tout en assurant une grande solidité, quand les pierres sont suffisamment résistantes aux angles. On voit que les dalles des quatre faces s'ancrent les unes dans les autres. C'est la tour elle-même qui porte la charpente des réservoirs.

On fait aussi parfois des tours en briques, mais elles offrent de moins grandes

garanties de solidité. Il est bon de former l'intérieur avec des briques réfractaires très denses et cuites dans le goudron, et employées encore chaudes. Quelquefois on consolide ces tours en briques par une deuxième enveloppe concentrique dans laquelle on coule de l'asphalte. Pour armer ces tours, on fixe contre les angles des pièces de bois, serrées par des tirants alternant à $1^m,50$ et prenant sur des pièces de bois transversales.

Le couvercle de la tour est formé par une plaque de grès munie des dispositifs nécessaires pour l'introduction de l'eau et l'écoulement des gaz. On trouvera à propos de l'alimentation de la tour de Gay-Lussac, la description des appareils de distribution sur lesquels nous ne reviendrons pas.

A une hauteur de $0^m,80$ à $0^m,90$ au-dessus du fond se trouve une grille supportant la garniture. Cette grille peut être formée par des dalles posées à plat sur d'autres posées de champ. On la forme aussi parfois de voutelettes ayant 11 centimètres de largeur, laissant entres elle le même intervalle et ayant la forme d'une demi-circonférence afin qu'il n'y ait pas de poussée sur les parois. Les clefs de voûtes sont communes à deux arches et posées de centre à centre. On pose sur ces voûtes des dalles portant la garniture.

Pour interrompre la charge de la garniture, on dispose généralement, dans la hauteur, deux grilles en dalles posées de champ. Elles reposent sur des saillies ménagées dans le revêtement.

Choix de la matière de garnissage. — Le coke de fours, bien cuit, est la matière la plus convenable pour le garnissage des tours. Il faut choisir des morceaux à la fois durs et poreux, présentant un éclat gris métallique. Les morceaux trop gros sont exposés à se rompre et se prêtent mal à une répartition uniforme des gaz et de l'eau ; trop petits, ils ne laissent pas à l'eau un passage suffisant et gênent le tirage. Lorsque les réfrigérants sont insuffisants, on est exposé à ce que les gaz très chauds de la calcine mettent le feu au coke, aussi prend-on souvent la précaution de garnir le bas de la tour avec des briques réfractaires de premier choix et parfaitement cuites. Ces briques sont disposées par assises, de façon à laisser des vides réguliers et pas trop grands.

Il faut apporter le plus grand soin à établir des couches régulières afin que la circulation ne puisse pas s'établir d'un seul côté.

Distribution de l'eau de condensation. — L'eau de condensation ou les acides faibles à enrichir, lorsque plusieurs tours sont accouplées, sont généralement fournis par un réservoir maintenu à niveau constant par une pompe dont le débit dépasse la consommation de la tour. Le réservoir est muni d'un trop-plein qui crache dans la bâche d'alimentation de la pompe. Ces réservoirs sont portés sur la charpente de la tour et munis des dispositifs déjà décrits à propos de l'acide sulfurique.

Tirage. — Dans les usines anglaises la hauteur de la tour détermine souvent un tirage suffisant, lorsqu'il s'agit de condenser simplement le gaz des cuvettes; dans les conditions les plus défavorables, on peut se contenter de donner un peu de tirage en élevant une cheminée en poterie de quelques mètres au-dessus de la

tour. Lorsque le dégagement se produit ainsi à l'air libre, on peut voir facilement si la condensation est suffisante. En effet, la tour n'émet qu'un léger panache de vapeur qui se dissout rapidement dans l'air quand il ne sort que de la vapeur d'eau, tandis que le nuage est persistant quand il s'échappe en même temps de l'acide chlorhydrique.

Lorsque la tour reçoit les gaz d'un four à moufle, le tirage est encore généralement suffisant, mais il n'en est plus ainsi quand on y dirige les gaz des fours à réverbère. Il est alors presque impossible de ne pas mettre la tour en communication avec une grande cheminée de l'usine, car l'allure des foyers exige un tirage assez considérable. Il ne faut cependant pas exagérer dans ce sens, car la condensation de l'acide chlorhydrique exige un certain temps; par suite, une circulation trop rapide déterminerait à coup sûr une perte d'acide. Il vaut beaucoup mieux chercher à établir un tirage convenable, en donnant une section suffisante aux conduits et aux tours.

Forme des tours. — Les tours ont toujours la forme d'un prisme droit. La section est généralement carrée. On ne lui donne pas une grande valeur afin d'être sûr que les gaz occupent toute la section. Généralement le côté du vide intérieur varie de $1^m,50$ à 2 mètres. La hauteur est généralement très considérable, elle est comprise entre des limites très éloignées, de 10 mètres à 40 mètres.

La hauteur à choisir dépend du rôle que la tour a à remplir, elle varie aussi suivant que les gaz à condenser doivent traverser une seule tour ou plusieurs. Dans ce dernier cas, on doit toujours ramener les gaz du haut d'une tour au bas de la suivante afin de leur faire suivre une marche méthodique.

Évidemment, l'acide condensé dans une tour est d'autant plus concentré que la hauteur de la tour est plus grande. On ne peut cependant pas dépasser certaines limites, sous peine de rendre son sommet trop difficilement accessible.

Comme exemple de l'installation de tours de condensation nous donnons, dans les figures 250 et 251, la reproduction au $\frac{1}{250}$ d'un massif portant six tours, construit dans l'usine de M. Allhusen, près Newcastle. Chacune des tours reçoit les gaz d'une cuvette où l'on décompose 12 800 kilogr. de sel par vingt-quatre heures.

Dans la figure 251, *a* est la cuvette en fonte, *b* une conduite en poteries imprégnées de goudron, par laquelle le gaz chlorhydrique se rend dans l'espace vide *c* ménagé sous la grille voûtée en briques; *ddd* est la garniture de coke qui, au tiers et aux deux tiers de sa hauteur, est divisée par deux grilles en terre réfractaire *ee* qui préviennent l'écrasement des morceaux de coke. Les gaz non condensés s'échappent en haut par le tuyau de tirage *k*. *L* est un réservoir d'eau à niveau constant qui alimente le basculeur *n* servant à distribuer l'eau dans la tour. Les réservoirs à eau sont abrités contre les froids de l'hiver par une chambre en planches, dont le plafond forme une plate-forme *oo* permettant d'examiner les gaz qui s'échappent.

Sur la figure 250, on voit l'élévation latérale de trois des tours *A B C;* les trois autres sont projetées en arrière, elles forment une série parallèle montée sur le même massif. Cette figure montre les détails de la fondation *D* établie sur un massif de béton *E* qui repose sur un gril porté par des pilotis *F*.

On voit en *a a a* les tuyaux des réfrigérants aboutissant aux tours. Les tuyaux de tirage portent sur cette figure les lettres *e e e*.

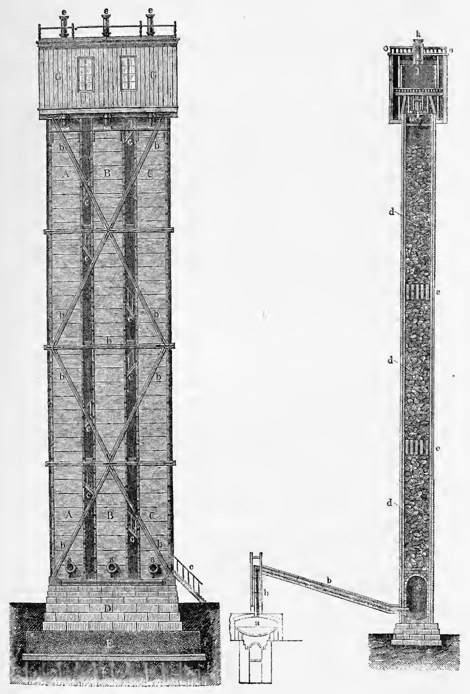


Fig. 250.

Fig. 251.

Toutes les tours sont reliées entre elles par une charpente extérieure *b b b*. Entre les deux séries de tours court un escalier *c* à plusieurs volées qui mène à la chambre des réservoirs *G*.

Les tours proprement dites ont 33^{m},3 de hauteur. L'ensemble de la construction a 38 mètres. Chaque tour a une section carrée de 2^{m},4 de côté. Le massif a 8^{m},30 de largeur sur 6^{m},4 de profondeur.

Mode d'accouplement des tours. — Lorsque les tours ne sont pas précédées d'un premier système de condenseurs formé par des bonbonnes ou des auges, comme on le voit dans la figure 245, on en accouple souvent deux. Dans ce cas, la liaison entre les deux tours se fait généralement par un tuyau en poterie, partant du sommet de la première tour et aboutissant au bas de la seconde, de façon que les gaz se meuvent de bas en haut dans les deux. Il est très défectueux de faire communiquer les deux tours par le haut, car alors, dans la seconde, les gaz se meuvent dans le même sens que l'eau et donnent lieu à une condensation très faible. On cite des exemples de deux tours conjuguées, où l'on est arrivé à abaisser de 20,5 à 3 p. 100 la proportion d'acide perdue dans l'atmosphère, en transformant simplement une couple de tours du second système en un appareil du premier système, c'est-à-dire en donnant un mouvement rationnel aux gaz à condenser.

M. Clapham avait imaginé de relier ainsi un certain nombre de petites tours pour obtenir une condensation parfaite, mais cette disposition demande beaucoup de surveillance et d'entretien. Il vaut beaucoup mieux employer une ou deux tours de capacité suffisante.

Condensation des gaz de la cuvette et de la calcine. — Les appareils de condensation se différencient d'après leur mode de communication avec les fours.

Tantôt les gaz de la cuvette et ceux de la calcine sont réunis pour aboutir à un condenseur commun; tantôt, et c'est le meilleur système, ils vont à deux appareils séparés. Cette dernière disposition présente l'avantage qu'on peut obtenir, par la condensation des gaz de la cuvette, un acide plus pur et plus riche, et que les difficultés de la condensation ne portent que sur les gaz de la calcine, c'est-à-dire sur une quantité moins considérable.

Dans ce cas on recourt, pour la condensation des gaz de la cuvette, à une batterie de bonbonnes ou d'auges, suivie d'une petite tour dont l'eau alimente le condenseur proprement dit.

Pour les gaz de la calcine, il convient d'employer toujours une grande tour, surtout quand on opère avec des fours à réverbère.

Système mixte. — Presque toujours on combine une batterie d'auges ou de bombonnes avec les tours.

En Angleterre, on fait généralement précéder les tours de deux à quatre auges de condensation, où les gaz riches venant des fours achèvent de concentrer l'acide sortant des tours. Le plus souvent on condense séparément les gaz de la cuvette et ceux de la calcine, surtout lorsque celle-ci est à réverbère. On emploie généralement deux tours, dont l'une (*condenser*) fournit de l'acide au degré normal de concentration, tandis que la seconde (*post condenser*) retient les dernières traces de vapeurs et

fournit un acide beaucoup plus faible marquant 2° ou 3° *B*, qui tantôt est perdu, tantôt sert à la place d'eau à alimenter la première tour.

Sur le continent, le système des grandes auges combinées aux tours anglaises de condensation tend à se substituer aux batteries de bonbonnes suivies d'une petite tour, partout où l'on doit réaliser une absorption complète. Ce résultat demande, en effet, avec le système des bonbonnes, une surveillance très minutieuse.

Capacité des condenseurs. — La capacité des appareils de condensation est très variable d'une usine à l'autre et suivant qu'on traite isolément ou ensemble les gaz de la cuvette et ceux de la calcine. Il ne semble pas qu'on doive craindre de leur donner des dimensions trop grandes, car les usines le plus largement pourvues, sous ce rapport, ont toujours obtenu les résultats les plus satisfaisants; c'est la dépense seule qui limite dans ce genre d'installations.

Dans les usines de la Tyne, on trouve, pour le volume des condenseurs rapporté à 100 kilogr. de sel décomposé, des nombres compris entre $0^{mc},60$ et $6^{mc},80$.

On trouvera ci-dessous les capacités relatives des condenseurs, relevées en 1872 dans plusieurs usines anglaises, avec la proportion d'acide non condensé :

	Écosse et Irlande.	Région du centre.	Région de l'Ouest.	Région de l'Est.
Volumes des condenseurs par 100 kilogr. de sel décomposé en 24 heures	$2^m,10$	$1^m,56$	$1^m,28$	$0^m,98$
Taux p. 100 d'acide non condensé........	0,10	1,24	2,02	5,6

M. A. Smith estime que, pour condenser tous les gaz d'un four à moufle servant à la décomposition de 2500 kilogr. de sel par 24 heures, il faut employer une tour carrée ayant 15 mètres de hauteur et $1^m,50$ de côté intérieur ; mais qu'il vaut mieux avoir deux tours semblables, l'une pour la cuvette, l'autre pour la moufle. Une seule de ces tours représente un volume de $1^m,35$, chiffre un peu faible.

Le plus souvent, l'insuffisance de capacité des appareils de condensation est accompagnée d'une introduction d'eau trop faible, et ce double inconvénient se traduit par une perte notable d'acide.

Pompes à acide. — Nous avons vu qu'autant que possible, on dispose les appareils de condensation à un niveau tel que l'acide se rende directement aux réservoirs ou aux vases à chlore. Quand il ne peut en être ainsi, on a recours aux pompes. Le caoutchouc durci ou la gutta-percha conviennent parfaitement pour cet usage; on se sert aussi de pompes en grès construites par la maison Doulton, mais ces appareils demandent plus d'entretien et sont plus fragiles. La fig. 252 montre une coupe d'une pompe en grès. Les joints et presse-étoupes sont en amiante.

M. Hazlehurst a construit une pompe, représentée fig. 253, dont tous les organes en contact avec l'acide sont en caoutchouc ou garnis de caoutchouc. Le corps de pompe *A A* consiste en deux calottes sphériques de fonte, garnies de caoutchouc. Le piston *C* consiste en une lame de caoutchouc non tendue et serrée dans le joint

des deux calottes. Ce piston flexible est alternativement aspiré et refoulé par le jeu d'une pompe à eau ordinaire *B*, et commande ainsi le mouvement des soupapes

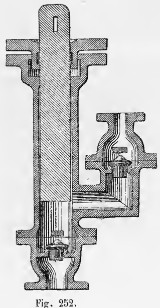


Fig. 252.

d'admission et de refoulement *D* en caoutchouc. Pour éviter les rentrées d'air, le

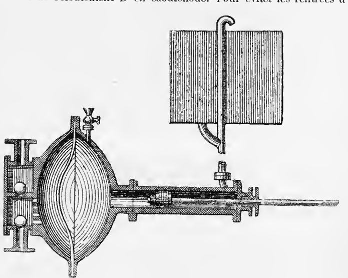


Fig. 253.

corps de pompe *B* est constamment rempli d'eau qui va et vient entre le réservoir *E* et le corps de pompe.

Dans l'usine d'Aussig on emploie depuis plusieurs années une pompe montée comme une canne hydraulique, et qui sert à élever l'acide concentré à une hauteur de 6 mètres dans les vases à chlore. Elle consiste en trois colonnes de tubes de verre de 25 millim. de diamètre, réunis par des caoutchoucs et montés sur une planche animée d'un mouvement vertical de va-et-vient assez rapide de $0^m,15$ d'amplitude. L'extrémité inférieure des trois colonnes plonge constamment dans le réservoir à acides. A l'extrémité supérieure, chaque colonne est munie d'une soupape d'arrêt en caoutchouc. A chaque mouvement descendant, le liquide et la soupape ne participent pas instantanément à la chute du tube; ce recul relatif fait donc sortir par le haut une certaine quantité de liquide qui se trouve remplacé, dans le mouvement ascendant, par un volume égal provenant du réservoir.

Les conduites d'acide condensé sont en tubes de verre ou de grès de 20 à 25 centimètres de diamètre, reliés par des bouts de tuyaux en caoutchouc.

PURIFICATION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Les matières fixes contenues dans l'acide chlorhydrique (sulfate de soude, sulfate de chaux, fer, etc.), ne présentent guère d'inconvénient au point de vue commercial. Dans certains cas, on doit éliminer l'acide sulfurique. On se contente souvent de le précipiter au moyen d'un léger excès de chlorure de calcium, mais le sulfate de chaux qui se forme n'est pas entièrement insoluble et sa présence présente des inconvénients dans certains cas, pour la revivification du noir animal par exemple. Le chlorure de baryum est plus avantageux, mais beaucoup plus cher.

L'acide chlorhydrique du commerce contient fréquemment de l'acide sulfureux, des traces de chlore et surtout de l'acide arsénieux. M. Filhol a trouvé jusqu'à 5 grammes de ce dernier corps dans un kilogr. d'acide. On peut s'en débarrasser au moyen de l'hyposulfite de soude ou de baryte et éliminer l'acide sulfureux et le chlore par de l'hypophosphite de soude.

RENDEMENT DE LA FABRICATION.

Théoriquement, 100 kilogr. de chlorure de sodium pur fournissent 62,56 d'acide chlorhydrique gazeux, soit 195 kilogr. ou 165 litres d'acide à 21° B (densité 1,171). On peut admettre que le sel employé ne contient en moyenne que 95 p. 100 de chlorure pur, et que le sulfate produit retient 1,5 p. 100 de sel non décomposé, ce qui ramène le rendement à 176,8 kilogr. ou 151 litres d'acide à 21°.

Dans beaucoup d'usines on ne détermine pas le rendement en acide chlorhydrique qui est envoyé immédiatement aux vases à chlore.

Voici cependant quelques renseignements à ce sujet :

Dans son rapport sur l'Exposition de 1867, M. Balard indique qu'à l'usine de Chauny, 100 parties de sel à 5 ou 6 p. 100 d'eau donnent 150 parties d'acide à 21 p. 100, soit 95 p. 100 du chiffre théorique. Si l'acide n'était qu'à 18 ou 19°, le rendement serait beaucoup plus élevé. Avec les fours à moufle reliés à des auges

et une tour de condensation, on peut atteindre un rendement de 98 p. 100; avec des fours à réverbère il est difficile de dépasser 95 p. 100 en été.

M. Allhusen donne comme moyenne de six essais très soignés, faits dans son usine, les chiffres suivants :

Gaz de la cuvette.	68,60	p. 100 de la production théorique.
Gaz de la calcine à réverbère.	29,40	
Perte.	2,00	
	100,00	

M. Garrett, à Wigan, condense les proportions suivantes :

Dans les auges.	64,04 p. 100.
Dans les bonbonnes suivantes .	33,396
Dans la tour à coke	0,552
Perte	0,002
	100,000

EMBALLAGE.

L'acide chlorhydrique est généralement livré à 19° B. Le commerce exige rarement 21°.

L'acide chlorhydrique est expédié dans des touries en grès ou en verre contenant 75 à 76 kilogr. Cet emballage grève la vente de 2,50 environ par tourie. On ne peut le transporter comme l'acide sulfurique dans des vases en plomb ou en fer. Toutefois, quand il s'agit de le livrer en vrac à des usines voisines de la fabrique, on peut le transporter et l'emmagasiner dans des tonneaux goudronnés intérieurement ou mieux encore enduits d'un mélange bien cuit de guttapercha, d'essence de térébenthine et de résine, posé à chaud et lissé au fer chaud. Ce mélange ne doit plus filer une fois sec. On donne à l'enduit une épaisseur de 2 à 3 millimètres.

DENSITÉ DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE LIQUIDE.

Le tableau suivant, dressé par M. Kolb, indique la correspondance de la densité de l'acide chlorhydrique avec sa richesse.

Degrés Baumé.	Densité.	100 parties contiennent à 0° HCl	100 parties contiennent à 15C°			
			HCl	Acide à 20°	Acide à 21°	Acide à 22°
0	1,000	0,0	0,4	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6.9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,5	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,5	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

APPLICATIONS DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

La majeure partie de l'acide chlorhydrique est employée à la fabrication du chlore. Dans ce cas il est inutile qu'il soit concentré; on l'emploie souvent à 16° B.

L'acide chlorhydrique destiné à la vente est généralement livré entre 19 et 21° B. Les principales applications sont :

La fabrication des chlorures de zinc, d'antimoine, de baryum, du chlorhydrate d'ammoniaque, de la gélatine, du noir d'os raffiné, la revivification du noir animal, la fabrication de l'oxychlorure de plomb, la purification du tartre, le décapage du fer et du zinc, la préparation de l'eau régale, la préparation de beaucoup de couleurs dérivées des goudrons, de l'acide carbonique pour les eaux gazeuses, etc.

L'acide chlorhydrique faible, en dessous de 15°, tel qu'il sort des tours de lavage,

est employé sur place pour la régénération du soufre des marcs de soude, l'épuisement des résidus de pyrite chlorurés, le lavage de certaines terres céramiques qu'on veut débarrasser d'oxyde de fer ou de calcaire, la fabrication du phosphate précipité des os, la précipitation des eaux savonneuses et la décomposition des savons calcaires, la saturation des sirops de sucre, la fabrication de l'alcool, etc.

BIBLIOGRAPHIE.

Knapp. Traduction Debize et Mérijot, t. II.
Lunge et Naville. Fabrication de la soude, t. II.
Payen. Précis de chimie industrielle, t, I.
Wagner et Gautier. Chimie industrielle.
Richardson and Watts. Chemical technology.
Lomas. A treatise of the alkali trade.
Winkler. Jahrb. für d. Berg und Huttenwesen in Sachsen, 1880.
Hasenclever. Procédé Freytag. Chem. Industrie, 1881, s. 78.
H. Rœssler. Dingler's politechnisches Journal, B. 242, s. 278.
De Freycinet. Rapport du jury international sur l'Exposition de 1867, VII.
Balard. Exposition de 1867.
Alkali-act. Annual reports.
A. Smith. Exposition universelle de Vienne de 1873.
Roscoë et Dittmar. Gmelin, Kraut. Chimie, t. I, p. 283.
Kolb. Densités des solutions d'acide chlorhydrique, C. R. LXXIV, p. 337.

SOUDE

GÉNÉRALITÉS.

Soude naturelle. — Jusqu'à la fin du dix-huitième siècle, la potasse provenant de la lixivation des cendres de bois était l'alcali le plus employé dans l'industrie, la soude n'arrivait qu'en seconde ligne. On trouvait dans le commerce, sous le nom de *soude*, deux produits différents, l'un provenant d'efflorescences salines recueillies à la surface de certains sols, relativement très riches en carbonate de soude, l'autre obtenu par l'incinération de certains végétaux marins sur les côtes de la Méditerranée ou de la mer du Nord. C'était ce second produit qui était le plus répandu : on l'employait généralement à l'état brut, ce qui n'était pas sans inconvénient à cause de sa composition complexe et assez variable : le premier était plus rare et beaucoup plus cher.

Lorsque l'industrie commença à prendre un essor rapide, la production de la soude sur les côtes ne put satisfaire à tous les besoins, et d'autre part la fabrication de la potasse devenait de plus en plus onéreuse à cause de la valeur toujours croissante des bois. Pour ce qui concerne la France en particulier, la faible richesse des soudes produites sur nos côtes rendait notre industrie dépendante de l'Espagne qui nous vendait tous les ans pour 20 à 30 millions de francs de barille. Il fallut pour sortir de cette situation précaire, demander aux recherches des chimistes la découverte d'une nouvelle source de production pour la soude.

Soude artificielle. — Les chimistes français avaient donc étudié cette question et, dès 1736, Duhamel du Monceau avait montré que le sel marin contenait pour base un alcali fixe et cristallisable identique à celui qui constituait le *natron* ou *kali*, et qui donnait aux cendres des végétaux marins les propriétés caustiques qui les faisaient rechercher. Duhamel avait même indiqué, pour isoler cet alcali, une méthode que rappelle celle qu'imagina plus tard Leblanc, et qui devint la base d'une grande industrie. Duhamel transformait en effet le sel marin en sulfate de soude, puis réduisait celui-ci par le charbon. Mais là s'arrêtait l'analogie, car il changeait ensuite le sulfure de sodium en un sel organique que la calcination ramène à l'état de carbonate.

En 1775, l'Académie des sciences avait excité les recherches des chimistes en

fondant un prix de 2400 livres pour la conversion du sel marin en carbonate de soude. Ce prix ne fut jamais délivré.

En 1777, le père bénédictin Malherbe proposa un procédé basé sur la transformation du sel marin en sulfate de soude, puis la réduction de ce sel par le charbon et la ferraille. Le produit obtenu par lessivages, puis calciné, donnait du carbonate de soude. Cette méthode fut présentée avec un rapport favorable par les académiciens Macquet et Montigny, et essayée à l'usine de Javelle, mais on y renonça bientôt.

En 1782, Guyton de Morveau et Carny essayèrent à Croissic, en Picardie, un nouveau procédé fondé sur la réaction, indiquée déjà par Scheele en 1775, de la chaux sur le chlorure de sodium. Le mélange abandonné à l'air se couvrait d'efflorescences de carbonate de chaux : mais le fisc arrêta cette industrie qui n'eût probablement pas fourni de résultats satisfaisants. D'autres procédés y furent essayés, mais sans succès.

De nombreux essais furent faits dans lesquels on prenait pour base la décomposition du chlorure de sodium par l'acide sulfurique : idée judicieuse, puisque cette réaction est employée dans le mode actuel de fabrication.

En 1789, de la Méthérie proposait de calciner le sulfate de soude avec le charbon : il croyait éliminer ainsi l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux et obtenir comme résidu du carbonate de soude. En réalité il ne pouvait arriver qu'à une transformation très incomplète et retirer qu'un mélange de carbonate de soude et de sulfure de sodium (Dubrunfaut). L'auteur lui-même reconnut l'imperfection de sa méthode et, dans un article du *Journal de physique* (1789) il disait qu'il souhaitait que de nouvelles recherches, dans cette voie, permissent d'arriver bientôt à des résultats avantageux.

Bientôt ces espérances furent réalisées. Depuis 1787, Nicolas Leblanc[1] avait entrepris l'étude de cette importante question. Lorsqu'il eut connaissance, ainsi qu'il le reconnaît lui-même, des expériences de la Méthérie, il les exécuta, et trouva qu'en additionnant de carbonate de chaux le mélange de sulfate de soude et de charbon, on arrive à un résultat pratique. Il chercha dès lors à baser sur sa découverte une méthode industrielle et, après avis favorable de d'Arcet, le duc d'Orléans, son collecteur de rentes, Henry Shée, et Dizé préparateur de d'Arcet, dressèrent un acte d'association (février 1790) rendu définitif en mars 1791. L'usine fut établie à Maisons-sur-Seine, près Saint-Denis. Le capital de l'entreprise fourni par le duc d'Orléans s'élevait à 200 000 livres. Après quelques essais, Leblanc obtint, le 25 septembre 1791, un brevet de quinze années pour le procédé définitif qui est celui qu'on pratique encore de nos jours, consistant à traiter dans un four à réverbère 100 parties de sulfate de soude par 100 de craie de Meudon et 50 de charbon en poudre.

Sur ces entrefaites éclatèrent les guerres de la Révolution. L'importation de la soude et de la potasse fut empêchée, et toute la potasse fabriquée en France consommée par la fabrication du salpêtre. Le Comité de salut public décréta, sur la

1. Nicolas Leblanc, né à Issoudun, en 1753, était pharmacien et officier de santé. Médecin ordinaire du duc d'Orléans (Philippe Égalité), et administrateur du département de la Seine, il consacrait ses loisirs à des études de chimie. Il s'était déjà fait connaître par d'importants travaux sur la cristallisation dans les liquides contenant plusieurs sels en dissolution, où se trouve en germe la découverte de l'isomorphisme.

proposition de Carny, le 12 pluviôse an II, que tous les inventeurs de procédés susceptibles de convertir le sel marin en soude devaient faire à la patrie le sacrifice de leurs intérêts privés, et déposer dans un délai de deux décades, entre les mains d'une commission spéciale, la description de leurs procédés et de faire connaître la situation de leurs travaux et l'importance de leur fabrication.

Leblanc, ruiné par le séquestre mis sur la manufacture de Maisons-sur-Seine, fut avec Carny le premier à se mettre à la disposition de la commission composée de Lelièvre, Pelletier, Giraud et d'Arcet. Son procédé fut reconnu comme le plus avantageux et rendu public : mais Leblanc ne fut pas chargé de le mettre en pratique. Plus tard, on lui rendit comme indemnité son ancienne usine, mais sans lui donner aucune somme pour remonter son industrie. Malgré les secours de la Société d'Encouragement, il ne put jamais parvenir à réunir les fonds nécessaires pour remettre l'usine en marche, et finit par mourir en 1808 dans un état voisin de la misère.

Le procédé de Leblanc ne tarda pas à se répandre : malgré la difficulté qu'on éprouvait alors à se procurer le salpêtre nécessaire à la production de l'acide sulfurique consommé par la fabrication du sulfate de soude, et malgré les droits fiscaux sur le sel, des usines s'établirent bientôt. La première fut montée par Payen à Javel, là même où avaient été faits les essais de Malherbe, la seconde à Dieuze par Carny. En 1806, l'année même de la mort de Leblanc, l'on voyait à l'Exposition des produits de l'industrie des glaces de Saint-Gobain fabriquées avec la soude artificielle. En 1812, malgré la prohibition des soudes étrangères, la soude artificielle ne se payait plus que le tiers de la valeur atteinte par la barille d'Espagne avant la découverte de Leblanc. Les principaux centres de production en France sont : Chauny, Rouen, Thann, Salyndres et Marseille.

La nouvelle fabrication fut introduite en Angleterre par Losh en 1814, mais ne prit un grand essor qu'à partir de 1823, année où disparut le monopole du sel. C'est à cette époque que remonte la fondation de la grande usine de James Muspratt à Liverpool, qui a le plus contribué aux progrès de cette industrie dans la Grande-Bretagne. L'industrie de la soude a pris un grand essor en Angleterre, elle s'est concentrée dans le voisinage des mines de charbon, spécialement dans le sud du Lancashire et sur la Tyne. A Saint-Rollox près de Glascow, existe la grande fabrique de Tennant.

Le monopole du sel a retardé en Allemagne le développement de cette industrie qui ne suffit pas aux besoins du pays. Une des plus importantes usines est celle de Ludwigshaven sur le Rhin. En Autriche la grande usine d'Aussig a été fondée par M. Schaffner en 1856.

SOUDE NATURELLE.

On désigne sous le nom de *soude naturelle* des mélanges salins dont l'élément dominant est le carbonate ou le sesquicarbonate de soude, mélanges existant tout formés dans la nature, et fournis par des efflorescences du sol qu'on recueille dans un certain nombre de pays et notamment en Égypte. Celui de cette provenance portait autrefois le nom de *nitrum* qui depuis le quinzième siècle s'est changé en celui de *natron*.

Ces produits peuvent provenir de la décomposition de roches riches en soude,

sous les influences atmosphériques : ainsi Kayser a retiré d'un schiste effleuri à Clausthal une croûte de sel contenant 92 pour 100 de carbonate de soude mélangé de carbonate de magnésie et de chaux et d'oxyde de fer.

Dans d'autres cas. on peut attribuer la production du carbonate de soude à la réaction du sel marin sur le carbonate de chaux (Berthelot). Toutefois cette réaction est assez douteuse car le chlorure de calcium est décomposé par le bicarbonate ou le sesquicarbonate de soude aussi bien que par le protocarbonate; du bicarbonate de chaux en dissolution ne pourrait exister en présence d'un sel de soude; il se ferait du carbonate de chaux et un sel soluble de soude. Mais M. Cloez a montré[1] que du bicarbonate de magnésie rencontrant en dissolution du sel marin forme du bicarbonate de soude et du chlorure de magnésium qui n'est pas précipité par le bicarbonate ou le sesquicarbonate alcalin. Si donc on laisse le mélange s'évaporer à la température ordinaire à l'air ou dans le vide, on trouve du bicarbonate de soude soluble et un sel de magnésie. La soude naturelle peut provenir également de la réduction du sulfate de soude en dissolution par des matières organiques, et de la transformation du sulfure de sodium en sesquicarbonate de soude par l'acide carbonique dissous dans l'eau. Enfin dans certains cas, il se pourrait que la soude provînt de la décomposition de sel à acides organiques contenus dans des plantes qui absorbent le chlorure de sodium.

Lorsque l'humidité du sol s'évapore peu à peu, il se produit pour les sels de soude, le même phénomène d'efflorescence que nous avons déjà signalé (page 505) à propos des nitrates. D'autres fois les eaux chargées de carbonate de soude s'accumulent dans des dépressions naturelles, où elles s'évaporent pendant la saison sèche et abandonnent des croûtes cristallines d'épaisseur variable dans lesquelles le carbonate de soude est toujours accompagné par du chlorure de sodium et du sulfate de soude.

Soude d'Égypte. — A l'ouest du Nil, dans la Basse-Égypte, à quelque distance de Terraneh, dans le voisinage de Memphis et d'Hermopolis, règne une vallée sablonneuse, à un niveau plus bas que le Nil, et dont le fond est occupé par plusieurs petits lacs peu profonds dont les plus grands ont 5 milles de longueur sur 1,5 mille de largeur. En dessous du sable est une couche argileuse d'une épaisseur d'environ 6 mètres qui contient du carbonate de chaux, du gypse et des sels de soude (Russegger). Les débordements du Nil alimentent par infiltration ces dépressions, et l'eau y arrive chargée des sels qu'elle a dissous en route. Enfin ces petits lacs reçoivent également des sources salées, qui prennent naissance sur les déclivités orientales, et qui marquent 1 à 1,5° B, tandis que l'eau des lacs atteint 28° à 30°.

L'eau des lacs est colorée en rouge, sans doute par la présence d'êtres organisés (crustacés branchiopodes ou protococcus) ; elle contient des proportions variables de carbonate de soude, de sulfate de soude et de chlorure de sodium.

Pendant les chaleurs de l'été, ces lacs perdent par évaporation plus d'eau qu'ils n'en reçoivent des sources qui les alimentent. Les plus petits se dessèchent complètement : les autres partiellement sur les bords, et déposent des croûtes cristallines plus ou moins épaisses qui s'accumulent d'année en année.

1. Comptes rendus LXXXVI, p. 1446.

Les croûtes qui se déposent sur les bords atteignent jusqu'à 40 ou 50 centimètres; elles sont enlevées chaque année au moyen de pinces et de pioches, puis mises à sécher, et transportées à dos de chameau jusqu'au Nil, où on les embarque. En Orient on consomme presque uniquement la soude de cette provenance. Ces croûtes sont formées de *carbonate de soude monohydraté* NaO, CO^2, HO mélangé avec plus ou moins de chlorure de sodium et de sulfate de soude. C'est ce qu'on appelle le *natron*.

Le *trona* est du sesquicarbonate de soude 2 NaO, HO, 3 CO^2 + 3 HO. Il forme des efflorescences sur le bord des lacs natronifères.

Le trona du Mexique, de Colombie, du Venezuela porte le nom d'*urao*; il contient d'après Boussingault :

Acide carbonique	41,2
Soude	39,0
Eau	18,8
Insoluble	1,0

M. Boussingault y a découvert un carbonate double de chaux et de soude ayant pour formule CaO, CO^2 + NaO, CO^2 + 5 HO.

L'urao s'extrait d'un lac distant de Mérida de 48 milles anglais. Il cristallise l'été et des plongeurs vont l'exploiter à une profondeur de 5 mètres.

L'exportation du natron n'a plus que très peu d'importance.

Des lacs natronifères existent aussi près d'Aden, au Thibet, dans le Fessan et dans les steppes de la Russie. On trouve aussi le trona au Mexique et en Colombie. Il paraît que, dans la Virginie et l'État de Nevada, il existe des gisements presque inépuisables de soude naturelle.

Voici quelques analyses de soudes naturelles :

M. Abbich a déterminé la composition de l'eau et des dépôts de certains lacs natronifères de la plaine de l'Arax en Arménie :

	Lac Tasch-Burnu.		Lac à eaux rouges.			Eau jaune de divers étangs.
	Eau.	Dépôt du fond.	Eau.	Dépôt du fond.	Croûtes flottant à la surface	
Carbonate de soude	0,69	22,91	3,70	16,09	18,42	23,91
Sulfate de soude	0,99	16,05	5,57	80,56	77,54	5,39
Chlorure de sodium	4,97	51,49	21,36	1,62	1,92	5,38
Magnésie et sesquioxyde de manganèse	»	Traces.	»	Traces.	Traces.	»
Eau	93,36	9,98	69,37	0,55	1,18	65,29
	100,01	100,33	100,00	98,82	99,06	99,97

La composition de diverses variétés de soude naturelle est exprimée par les chiffres suivants :

	TRONA		
	d'Égypte.		du Fezzau.
Acide carbonique } Soude }	22,44	32,60	37,0 38,0
Sulfate de soude	18,35	20,80	2,5
Chlorure de sodium	38,64	15,00	»
Matières étrangères	6,00	»	»
Eau	14,00	31,60	22,5
	99,43	100,00	100,00
	Laugier.	Klaproth.	

Voici encore des analyses de soudes naturelles d'autres provenances :

SOUDE D'ÉGYPTE.

Carbonate de soude	18,43
Sesquicarbonate de soude	47,29
Sulfate de soude	2,15
Chlorure de sodium	8,16
Carbonate de chaux	0,20
Carbonate de magnésie	Traces.
Résidu insoluble	4,11
Eau	19,67
	100,01

(Remy.)

SOUDE D'ARABIE (ADEN).

Carbonate de soude	51,05
Sulfate de soude	Traces.
Chlorure de calcium	24,94
Chlorure de magnésium	Traces.
Eau et mat. organiques	19,65
Sable	4,35
	100,00

(Haymes).

SOUDE DE L'INDE.

Acide carbonique	16,00
Acide sulfurique	4,01
Chlore	0,79
Soude	22.59
Potasse	2,65
Chaux	0,16
Magnésie	0.30
Oxyde de fer	1.08
Alumine	0,26
Silice et sable	34,65
Eau	17,59
	100,08

(Pfeiffer.)

Soude de Hongrie (Szeksô).

Soude	8,03
Potasse	3.12
Chaux	2,72
Magnésie	Traces.
Alumine et oxyde de fer	2.33
Acide sulfurique	3,48
Silice	1,04
Eau	15,50
Résidu insoluble dans l'acide azotique	55,00
Acide carbonique et perte	8,78
	100,00

(Moser.)

Carbonate de soude	89,8
Sels étrangers (notamment chlorure de sodium)	9.0
Matières insolubles	1
	98,8

(Volland.)

Soude des lacs du Nizzam (d'après Wallace).

PARTIE SOLUBLE.	Dulla-Khar.	Nummue Dulla.	Papree.	Bhooskee.
Carbonate de soude...........	65,26	7,24	35,61	24,64
Acide carbonique en excès.....	7,55	0,54	3,75	2,25
Carbonate de potasse..........	0,27	»	0,13	20,17
Chlorure de sodium...........	0,60	86,66	39,21	Traces.
Chlorure de magnésium.......	0,67	Traces.	Traces.	Traces.
Sulfate de chaux.............	Traces.	Traces.	Traces.	0,30
Alumine et phosphate de chaux.	0,50	0,60	0,50	15,71
Eau de cristallisation.........	23,20	3,60	16,05	20,13
PARTIE INSOLUBLE.				
Carbonates de chaux et de magnésie, sesquioxyde de fer, alumine, silice...........	1,80	1,13	3,95	14,45
Matières organiques à peu près insolubles................	0,35	0,23	0,80	2,35
	100,00	100,00	100,00	100,00

Beaucoup de sources minérales contiennent du carbonate de soude : on le trouve dans les eaux de Karlsbad[1], de Burtscheid près d'Aix-la-Chapelle, de Vichy, des geysers d'Irlande.

La soude naturelle est généralement consommée dans les pays d'origine, sauf le trona égyptien qui est employé en quantités considérables à Venise pour la préparation des perles de verre.

SOUDE PROVENANT DES VÉGÉTAUX.

Les plantes empruntent au sol dans lequel elles végètent un certain nombre de bases parmi lesquelles les alcalis proprement dits figurent pour une proportion assez importante. Suivant la nature des plantes, et les conditions où elles se sont développées, les bases alcalines se rencontrent en quantités très différentes. C'est, le plus souvent, la potasse qui domine, et souvent même, la soude ne peut être dosée que par les méthodes d'analyse les plus délicates; l'inverse n'a lieu que pour quelques plantes qui se développent au bord de la mer, dans les steppes salés et dans le voisinage des sources contenant une forte proportion de chlorure de sodium. Le sodium se trouve, dans ces végétaux, combiné avec des acides minéraux fixes (acides sulfurique et chlorhydrique) et avec des acides organiques qui, par incinération, donnent du carbonate de soude. Cette prédominance de la soude sur la potasse n'existe d'ailleurs, parmi les végétaux marins, que dans ceux qui poussent sur le rivage. Les plantes marines proprement dites (varechs, goëmons, etc.) donnent des cendres relativement pauvres en carbonate de soude, et que l'on traite spéciale-

1. Cette source met au jour annuellement environ 6 685 000 kilogr. de carbonate de soude et 10 180 000 de sulfate de soude.

ment pour en extraire du sulfate de potasse et du chlorure de potassium ainsi que de l'iode et du brome.

La fabrication de la soude par incinération a beaucoup perdu de son importance depuis la découverte de Leblanc : toutefois elle s'est conservée sur les côtes d'Écosse et d'Irlande, en Espagne, en Sicile, en Sardaigne, au Maroc, à Ténériffe et dans les steppes du sud de la Russie et de l'Arménie. La richesse des cendres en carbonate de soude dépend beaucoup du choix des plantes : d'après Becker, les plantes les plus riches fournissent les quantités suivantes de carbonate de soude, pour 100 parties de cendres :

Salsola clavifolia	46,00
— soda	40,95
— kali	34,00
— brachiata	26,25
Halimocnemum caspicum	36,80
Kochia sedoïdes	30,85
Schoberia acuminata	7,20

En Europe, les plantes riches en soude appartiennent surtout à la famille des Atriplex. Parmi celles-ci on distingue l'Atriplex portulacoïdes (*arroche pourpier*), le chenopodium (*ansérine*), les salsola (*sodas tragus, arenaria, clavifolia, kali*) *vermiculata, brachiata*), le salicornia (*annua, arenaria, europœa*), le kochia sedoïdes (*faux sedum*), qui fournissent la soude de Narbonne, ou salicor, et la soude d'Aigues-Mortes, ou blanquette.

Les soudes brutes d'Espagne sont obtenues au moyen de la *barille* (*salsola soda, vermiculata*, etc.), cultivée à cet effet.

Parmi les Ficoïdées employées à la fabrication de la soude, nous citerons les genres *Reaumuria, Nitraria, Tetragonia* et le *Mesanbriantemum cristallinum* qui donne la soude de Ténériffe[1].

Dans la famille des plombaginées, le *statia limonium*.

Dans les juncacées, le *triglochin maritima* (troscart).

Incinération. — La fabrication de la soude des plantes s'opère d'une façon très simple. Les plantes sont fauchées, les algues sont portées à terre au moment du reflux et desséchées sur le rivage. Après une dessiccation convenable, on procède à l'incinération. Cette opération se fait dans des fosses garnies de dalles, profondes de 1 mètre, larges de 1 mètre, et longues de 3 à 4 mètres, pratiquées dans un sol bien sec.

On commence par y allumer un feu clair et vif, puis on y projette une brassée de plantes, qu'on recouvre d'une seconde quand la combustion est presque achevée, puis d'une troisième, lorsque les deux premières sont presque consumées, et on continue ainsi pendant deux ou trois jours, en ayant toujours soin qu'il n'y ait jamais dans la fosse qu'une faible quantité de matières en combustion, de façon que le charbon soit toujours en présence d'un grand excès d'air. La chaleur déve-

1. Payen a montré que cette plante porte sur ses tiges et ses feuilles des glandes remplies d'une solution alcaline diaphane d'oxalate de soude dans les terrains salés, d'oxalate de potasse dans l'intérieur des terres continentales.

loppée dans la fosse détermine une demi-fusion des cendres : et on finit par obtenir une masse agglomérée, presque vitreuse, qui constitue la *soude naturelle* ou la *cendre de soude*. A la fin de l'opération, quand la fosse est pleine, et que la combustion est à peu près terminée, on rend le mélange homogène par un vigoureux brassage (piffonnage), puis on laisse refroidir, et on brise le bloc obtenu à coups de merlin avant de le livrer au commerce.

L'incinération des varechs couvre les côtes d'une fumée lourde et épaisse, très lente à se dissiper qui peut gêner les navires en leur dissimulant l'aspect de la côte ; aussi les règlements prescrivent de ne pratiquer cette opération que lorsque le vent pousse la fumée vers la mer.

Espèces de soude naturelles. — Les pierres de soude ainsi obtenues présentent un aspect et une composition qui varient avec la conduite de l'opération et avec la nature des végétaux employés. Elles sont noires à l'extérieur, grisâtres à l'intérieur, à angles vifs et tranchants ; la cassure rappelle celle de la lave poreuse.

La teneur de la soude brute en carbonate de soude est très variable, elle est comprise entre 5 et 30 pour 100.

On distingue, suivant les provenances, les espèces suivantes :

a. Barille, soude d'Alicante, de Malaga, de Carthagène, des Canaries : elle est principalement extraite de la barille que l'on cultive à cet effet : on sème la plante au printemps et on la coupe à l'automne. Cette soude est la plus riche, elle contient de 25 à 30 pour 100 de carbonate de soude. On en distingue trois variétés : *soude douce, soude mélangée* et *bourde*. La soude douce est cendrée et paraît bien fondue : sa solution reste louche quelque temps : elle est surtout recherchée pour les verreries en *flint glass :* c'est la plus riche.

La soude mélangée est noire, pleine de boursouflures ; elle se dissout difficilement dans l'eau, elle est employée dans les savonneries et teintureries de coton.

La soude bourde est chargée de sel marin, elle est remplie de charbons légers.

b. Salicorne ou soude de Narbonne, obtenue par l'incinération de la *salicornia annua* que l'on récolte après le développement de la graine ; elle contient 14 à 15 pour 100 de carbonate de soude.

c. Blanquette ou soude d'Aigues-Mortes, préparée principalement avec les plantes marines qui poussent entre Aigues-Mortes et Frontignan : *salicornia europœa, salsola kali* et *tragus, atriplex portulacoïdes*, etc. : elle ne contient que 3 à 4 pour 100 de carbonate de soude.

d. La *soude de l'Araxe* est très employée dans la Russie Méridionale et l'Arménie ; elle a à peu près la même valeur que la blanquette.

e. La *soude de varechs* est préparée sur les côtes de Normandie et de Bretagne par l'incinération des goémons (*fucus vesiculosus* principalement) ; elle a une valeur encore moindre et titre de 0,5 à 8 de carbonate de soude.

f. Le *Kelp* est préparé en Ecosse, en Irlande et aux Orcades avec différentes salsolacées et des algues (*fucus serratus, nodosus, laminaria digitata*) et à Jersey avec le *Zostera marina*. Il faut environ 2400 kilogr. de végétaux secs pour fournir 100 kilogr. de Kelp, contenant 2,5 à 5 pour 100 de carbonate de soude. Aussi la fabrication du Kelp et celle de la soude de varechs sont surtout destinées à l'extraction de l'iode et du chlorure de potassium.

g. La *soude* provenant du traitement de charbon des vinasses des distilleries de betteraves.

La soude brute, non purifiée par un lessivage, contient tous les éléments minéraux qui se trouvaient dans les plantes : par conséquent, lorsqu'on la reprend par l'eau, elle donne un abondant résidu insoluble constitué par des sels de chaux, de magnésie, de fer, etc. Dans la soude de l'Araxe il y a jusqu'à 30 pour 100 de résidu insoluble. La partie soluble contient, à côté du carbonate de soude, du sulfate de soude, du chlorure de sodium, du sulfate de potasse, du chlorure de potassium, accompagnés de sulfures et d'hyposulfites provenant de la réduction des sulfates alcalins.

SOUDE ARTIFICIELLE. — MÉTHODE LEBLANC

La soude artificielle se produit presque exclusivement encore aujourd'hui par la méthode de Leblanc qui repose, ainsi que nous l'avons vu, sur la conversion du chlorure de sodium. On commence par convertir ce sel en sulfate de soude, par les méthodes indiquées ci-dessus. Il nous reste à étudier :

1° La transformation du sulfate de soude en soude brute.

2° La transformation de la soude brute en soude raffinée, ou en soude caustique.

MATIÈRES PREMIÈRES POUR LA FABRICATION DE LA SOUDE PAR LA MÉTHODE LEBLANC.

Le procédé de Leblanc repose, comme nous l'avons dit, sur la calcination d'un mélange de sulfate de soude, de carbonate de chaux et de charbon.

Les matières premières doivent présenter certaines qualités que nous indiquerons d'abord avant d'étudier le procédé de fabrication.

Sulfate de soude. — Presque tout le sulfate de soude provient de l'attaque du chlorure de sodium par l'acide sulfurique. Nous ne citerons que pour mémoire le sulfate acide que fournit la fabrication de l'acide azotique, le sulfate de soude naturel et celui qu'on extrait des eaux mères des marais salants.

Il est clair que, plus le sulfate est pur, plus il convient à la fabrication de la soude.

Nous avons indiqué plus haut la composition du sulfate industriel. Les seules impuretés qu'il peut contenir sont du sulfate de chaux et de magnésie, du fer, du chlorure de sodium et de l'acide libre. Ces trois dernières n'existent que par suite d'un travail défectueux. Le fer ne peut exister en quantité notable que par suite d'accidents de fabrication : température trop basse de la cuvette ou emploi d'acide trop faible. L'acide libre ne dépasse généralement pas 0,5 à 1 pour 100 : pendant la fabrication de la soude il se combine avec la chaux ou se vaporise, ce qui a un inconvénient lorsque la chaleur perdue est utilisée à la concentration des lessives, puisque les vapeurs acides déterminent une perte d'alcali : d'autre part, le sulfate

de chaux décompose au lessivage du carbonate de soude, autre cause de perte. On doit donc tenir la main à ne pas avoir trop d'acide libre dans le sulfate de soude.

Le sel indécomposé figure dans le sulfate pour 0,2 à 2 pour 100, en moyenne 1 pour 100. Un excès de sel facilite la cuite en rendant la masse plus fusible, mais par contre la soude salée est plus compacte et plus difficile à lessiver.

Le sulfate doit être en petits grains réguliers s'écrasant facilement sous le doigt : la présence de gros morceaux agglomérés ou de grains fondus indique habituellement qu'il est resté à l'intérieur un noyau indécomposé, et les fragments sont difficilement attaqués dans le mélange pour soude. L'expérience a montré qu'il y a intérêt à laisser le sulfate séjourner en tas pendant quelques jours, ce qui le rend plus friable. Il se peut aussi que l'attaque se complète au contact de l'acide libre et du sel indécomposé.

Carbonate de chaux. — Il est clair qu'on ne peut recourir qu'au calcaire naturel. Le carbonate de chaux (calcaire ou craie) doit être aussi pur que possible ; il importe de prêter la plus grande attention à la nature des matières étrangères avec lesquelles ce corps est toujours mélangé.

Les matières organiques qui colorent souvent le calcaire en bleu, en brun ou en noir, sont sans inconvénient, puisqu'elles jouent pendant l'attaque le rôle de corps réducteurs comme le charbon.

Les matières étrangères les plus nuisibles sont la silice, l'alumine et le fer qui forment avec la soude des silicates doubles insolubles.

L'expérience a démontré que la magnésie est particulièrement nuisible ; aussi les calcaires dolomitiques doivent-ils être écartés.

Les calcaires lacustres sont préférables aux calcaires marins.

On doit donc donner la préférence aux calcaires les plus purs. A défaut d'analyse chimique on doit rechercher ceux qui donnent par la cuisson une chaux qui s'éteigne vivement dans l'eau en foisonnant beaucoup, fournisse une pâte grasse, et ne laisse après l'attaque par un acide étendu qu'un résidu peu important. Il est clair qu'on trouve rarement dans le voisinage de l'usine un calcaire très pur, comme les marbres ; et l'on doit se contenter de rechercher les pierres à chaux les plus convenables. La craie est généralement ce qu'il y a de plus satisfaisant : mais, comme elle contient souvent beaucoup d'eau, il faut la sécher, avant de la mettre en œuvre, parce qu'au broyage elle se mettrait en pâte : au reste, on peut toujours utiliser des chaleurs perdues pour cette opération.

Le tableau suivant donne la composition de quelques calcaires employés pour la fabrication de la soude brute :

	Craie de Londres.	Calcaire de Minera (Angleterre).	Calcaire de Voreppe (Isère) employé à Lyon.	Calcaire employé à la soudière de Chauny.
Carbonate de chaux	78,000	98,298	99,115	94,32
Carbonate de magnésie	Traces.	0,726	»	0,15
Phosphate de chaux	0,119	Traces.	»	»
Sulfate de chaux	0,224	»	»	»
Silicate de chaux	0,325	»	»	»
Chlorure de sodium	0,165	»	»	»
Alumine	0,220	0,145	0,118	»
Silice	0,600	0,442	0,090	»
Oxyde de fer	0,200	0,348	0,022	0,09
Oxyde de manganèse	0,150	0,022	»	»
Matières insolubles dans les acides étendus	»	»	»	2,12
Eau	20,600	»	0,655	3,34
Matières organiques	»	Traces.	»	»
	100,621	100,011	100,000	100,00

Th. Richardon donne l'analyse suivante pour un calcaire employé dans les usines de Newcastle :

Chaux	55,20
Magnésie	traces
Acide carbonique	42,30
Acide sulfurique	0,29
Chlorure de sodium	traces
Alumine et oxyde de fer	0,68
Sable	2,08
Eau	0,30
	100,85

ce qui correspond à une proportion de 97 pour 100 de carbonate de chaux.

Le calcaire doit être divisé avant d'entrer dans le mélange. Tantôt on le bocarde, tantôt on le fait passer sous des meules ou entre des cylindres cannelés ; on emploie également le broyeur Carr, le broyeur Vapart ou le moulin d'Anduze. Sur le continent on l'amène à l'état de poudre; dans la plupart des usines anglaises on regarde comme suffisant de le briser en morceaux de la grosseur d'une noisette. Si la cuite dure plus d'une heure ce système est parfaitement convenable, car dans les fours le sulfate fondu attaque et dissout le calcaire avec une très grande facilité.

On emploie également des mares de soude désulfurés par différents procédés. On n'en peut pas mélanger beaucoup à la fois à cause de la présence d'une grande quantité de sulfate de chaux qui rend la manipulation plus pénible et le lessivage plus difficile et fait perdre une partie du carbonate de soude.

Dans les usines où l'on fabrique la soude caustique on fait rentrer dans la fabrication les boues de carbonate de chaux provenant de la caustification des lessives, soit mélangées à un poids égal de calcaire sec, soit préalablement desséchées.

Charbon. — Leblanc employait du charbon de bois pour la fabrication de la soude. Mais il n'en est plus de même nulle part : on a reconnu en effet depuis longtemps que le charbon agit uniquement comme corps réducteur.

La qualité essentielle que l'on demande à un charbon *pour mélange* est de contenir le minimum possible de cendres. On ne doit pas dépasser 12 à 15 p. 100 de cendres.

Les cendres sont essentiellement composées de silice et d'alumine. Nous avons vu que ces deux corps sont très nuisibles en entraînant la soude dans une combinaison insoluble. Le fer est également nuisible. Des charbons trop azotés sont également à rejeter. On constate qu'ils déterminent le dégagement d'une forte odeur ammoniacale quand on défourne la soude fondue au contact d'une atmosphère humide; cela provient de la transformation d'une partie des composés azotés en ammoniaque sous l'influence de l'alcali fixe, mais une autre partie est changée en cyanure de sodium qui passe ultérieurement à l'état de cyanate de soude, que l'humidité transforme ensuite en carbonate de soude et ammoniaque. Mais une grande partie du cyanure échappe à cette réaction et forme avec le fer du ferrocyanure de sodium qui se décompose pendant la calcination du sel de soude et met du fer en liberté.

Les bons charbons *pour mélange* ne doivent contenir que 0,50 à 0,75 pour 100 d'azote.

Il semble que le soufre n'exerce pas d'action nuisible tant que sa proportion ne dépasse pas 1,50 à 2 p. 100.

Les charbons très gras dégagent, à basse température, une partie de leurs composés volatils avant de pouvoir intervenir dans la réaction. Par contre, il rendent la masse plus poreuse et plus facile à lessiver, mais la réaction est plus rapide, et l'ouvrier n'a pas de temps à perdre pour brasser. Les charbons maigres développent une température moins élevée, et la réaction étant plus lente est plus régulière. On n'attache pas une importance excessive à cette question, et l'on se tient généralement dans un juste milieu entre les charbons très gras et les charbons anthraciteux.

Au reste, deux ou trois essais de fabrication dans le four à soude sont le critérium le plus sûr pour déterminer le choix d'un charbon.

Le charbon pour mélange doit être employé beaucoup plus fin que le sulfate et le calcaire.

M. Kolb a exécuté une série d'expériences sur une grande échelle pour vérifier l'influence de la nature du combustible sur la production de la soude. En se plaçant dans des conditions aussi identiques que possible, il a déterminé les quantités de soude brute produites en opérant constamment avec un mélange de 106 parties de sulfate et 101 parties de craie, auquel il ajoutait une quantité convenable de chacun des combustibles à essayer pour produire une décomposition complète du sulfate.

Les résultats fournis par cet essai sont les suivants :

57,2	p. de coke	ont donné 165 p. de soude brute	à 36°	correspondant à	69,0 NaO, CO^2.
70	charbon de bois	165	40°		71,8
501	sciure de bois	159	38°		65,5
56	goudron	158	40°		69,7
166	tourbe	164	59°		67,6
60,5	houille grasse	162	41°		71,0

Les différences entre ces chiffres sont du même ordre que celles qu'on éprouve dans la pratique en opérant des cuites avec la même substance réductrice.

Il serait donc indifférent au point de vue théorique d'employer l'un ou l'autre des réducteurs.

D'après cela, on a été conduit dans chaque usine à adopter le combustible qui présente les meilleures conditions économiques : en Angleterre, en Belgique et en France on se sert de houille, en Allemagne souvent de lignite : on s'attache principalement à ne mettre en œuvre que des combustibles contenant peu de cendres.

Voici quelques analyses de charbons anglais pour mélange :

Charbon employé dans une usine de Newcastle (Richardson).

Carbone	74,34
Hydrogène	4,96
Azote	1,42
Oxygène	10,16
Soufre	1,59
Cendres	7,75
	100,00

Charbon du Lancashire (Davis).

Combustible	88,590	Carbone	70,122
		Azote	0,288
Soufre volatilisable	1,587		
Silice	4,936		
Alumine	2,575		
Oxyde de fer	1,511	Cendres	10,00 %
Chaux	0,700	Soufre	1,432
Magnésie	0,052		
Acide sulfurique	0,245		
Acide phosphorique	0,006		

CHARBON DE DIVERSES USINES DE NEWCASTLE.

Coke non compris la cendre.	Matières bitumineuses.	Soufre volatilisable.	Soufre fixe.	Soufre total.	Cendres.	Eau.
61,19	27,55	1,47	0,18	1,65	8,32	1,67
63,11	25,60	1,38	0,32	1,70	8,76	1,15
64,09	25,90	1,06	0,22	1,28	7,94	1,14
68,01	25,27	0,78	0,11	0,89	4,80	1,01
66,51	25,83	0.69	0,15	0.84	5,90	1,07
66,45	25,72	0,59	0,12	0,71	6,18	1,06
58,51	25,88	1.65	0,30	1,95	12,56	1,59
56,00	27,26	0,68	0,46	1,14	14,42	1,64
58,80	26,20	0,76	0,52	1,28	12,88	1,39

Proportions des matières premières. — Les proportions des matières employées par Leblanc étaient :

100 parties de sulfate
100 de craie
50 de charbon de bois.

En admettant que la réaction exige les proportions suivantes :

$$5\ NaO, SO^3 + 7\ CaO, CO^2 + 12\ C,$$

il faudrait théoriquement employer :

100 parties de sulfate
98,7 carbonate de chaux
20,3 carbone.

Ces proportions sont à peu près celles qu'on emploie d'habitude pour le sulfate et le calcaire ; quant au charbon, on conçoit qu'il en faut toujours mettre un excès, car une partie est brûlée avant d'avoir réagi. Toutefois, on s'écarte parfois notablement de ces données ainsi que le montrent les chiffres du tableau ci-dessous, relevés par divers observateurs :

Pour 100 parties de sulfate		
Carbonate de chaux	Charbon	
121	46,4	Stohmann.
115	68	Stohmann.
115	30 à 35	Stohmann.
110	50	Ure.
108	183	Ure.
107,7	73	Muspratt.
104,7	170,8	Muspratt.
104	66,6	Chandelon.
105	61,7	Brown.
100	40,3	Scheurer-Kestner.
100	57,7	Kuhlmann.
97,5	55 à 59	Stohmann.
95,6	40,4	Scheurer-Kestner.
90,7	44,5	Scheurer-Kestner.
90,2	42,1	Scheurer-Kestner.
90	115	Scheurer-Kestner.

Malheureusement, nous ne savons pas à quelle qualité de matière se rapportent ces indications; mais on voit cependant qu'il y a d'une usine à l'autre des variations énormes.

Au point de vue des réactions dans le four, on peut faire varier les dosages entre des limites assez étendues, pourvu qu'on emploie des quantités suffisantes de calcaire et de charbon pour assurer la complète décomposition du sulfate, ainsi que le montre le tableau suivant des essais faits par M. Kolb :

$$\left.\begin{array}{l} 100\ NaO,SO^3 \\ 70\ CaO,CO^2 \\ 34\ C \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 59{,}50\ NaO,CO^2 \\ \\ 5{,}39\ NaO \end{array}\right\} = 65{,}2\ NaO,\ CO^2$$

$$\left.\begin{array}{l} 100\ NaO,SO^3 \\ 94\ CaO,CO^2 \\ 34\ C \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 63{,}50\ NaO,CO^2 \\ \\ 3{,}80\ NaO \end{array}\right\} = 70{,}0\ NaO,\ CO^2$$

$$\left.\begin{array}{l} 100\ NaO,SO^3 \\ 94\ CaO,CO^2 \\ 44\ C \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 64{,}20\ NaO,CO^2 \\ \\ 4{,}72\ NaO \end{array}\right\} = 72{,}2\ NaO,\ CO^2$$

$$\left.\begin{array}{l} 100\ NaO,SO^3 \\ 94\ CaO,CO^2 \\ 50\ C \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 64{,}50\ NaO,CO^2 \\ \\ 3{,}85\ NaO \end{array}\right\} = 71{,}0\ NaO,\ CO^2$$

$$\left.\begin{array}{l} 100\ NaO,SO^3 \\ 105\ CaO,CO^2 \\ 50\ C \end{array}\right\} = \left\{\begin{array}{l} 52{,}60\ NaO,CO^2 \\ \\ 8{,}45\ NaO \end{array}\right\} = 66{,}9\ NaO,\ CO^2$$

Il est évident que l'intérêt du fabricant est de diminuer le plus possible les proportions de calcaire et de charbon pour réduire les frais d'achat et ceux de manipulation. Mais il doit tenir compte de la facilité que donne pour le travail ultérieur l'état physique de la soude brute, et est amené à introduire dans ce but un excès de calcaire ou de charbon, de façon que la masse soit poreuse et que les sels solubles se séparent aisément des composés insolubles formés par la chaux. L'excès de chaux et de charbon à introduire ainsi peut du reste varier, comme nous venons de le voir, entre des limites assez élastiques : le fabricant doit essayer les proportions les plus convenables à employer dans chaque cas particulier, suivant les conditions à réaliser, telles que fusibilité de la masse, facilité de lessivage, teneur en carbonate de soude, en soude caustique, en sulfate, etc.

Il est clair qu'un excès de chaux diminue la fusibilité, tandis que le contraire se produit quand on force la proportion de sulfate.

Pour le charbon surtout, l'indétermination est grande; mais, comme la calcination du mélange pour soude se fait toujours dans des fours à flamme, l'excès de charbon introduit dans la masse complète le combustible brûlé dans la grille, et n'est pas employé en perte. Il faut moins de charbon sur la grille quand on en introduit

davantage dans le mélange, et on obtient une masse plus poreuse; par contre, la soude coûte plus cher, car on emploie généralement pour le mélange un charbon plus pur et plus cher que celui qui sert au chauffage. Nous verrons plus loin les motifs qui limitent la dose de charbon dans le mélange, et qui ont amené M. Péchiney à recommander de réduire cette dose au strict minimum, 30 p. 100 environ, afin d'éviter la production de cyanure de sodium.

FABRICATION DE LA SOUDE BRUTE

FOURS A SOUDE A TRAVAIL MANUEL.

Depuis l'origine de la fabrication de la soude artificielle jusqu'à nos jours on travaille le mélange pour soude dans des fours à flammes horizontaux. L'usage des fours cylindriques où le brassage se fait mécaniquement commence à se répandre.

Les fours à travail manuel sont des fours à réverbère d'une construction très simple. La sole et les parois sont formées de briques réfractaires liées à l'argile. Ces briques n'ont pas seulement à résister à la chaleur, mais aussi à l'action corrosive des sels alcalins fondus ou en vapeurs. On doit s'attacher à n'employer que des pièces très denses, très cuites, dures, très sonores et contenant très peu de sable. Le mieux est de les relier par un coulis en terre réfractaire spécial que vendent les fournisseurs de briques. Quelle que soit la qualité employée, il y a toujours une attaque sur la sole du four; mais, au bout d'un certain temps, le silicate de soude forme avec l'alumine et la chaux une croûte protectrice que l'on doit ménager avec soin pendant l'opération du brassage. Afin d'assurer une plus grande durée à la sole on la construit en briques de champ ou de pointe.

Les fours de calcination sont armés de bandes de fer plat ou mieux encore par des montants en fer à **I**, reliés par des tirants.

Le premier four de Leblanc était rectangulaire, il avait 2 mètres de long sur $1^m,40$ de large et était chauffé par un foyer de 2 mètres sur $0^m,60$. Le chauffage n'était pas régulier et la soude était sulfureuse. Payen améliora le travail en employant un four de forme elliptique et put réduire les dimensions du foyer. Darcet, Clément Désormes, etc. améliorèrent successivement la construction : le tableau suivant emprunté à l'ouvrage de Payen indique les principales dimensions, les mises en œuvre et les quantités de soude obtenues par les premiers types de fours.

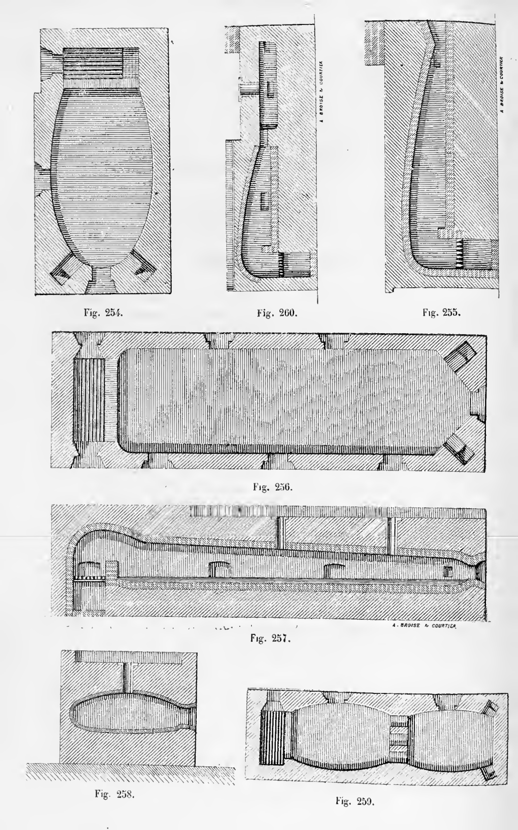


Fig. 254.

Fig. 260.

Fig. 255.

Fig. 256.

Fig. 257.

Fig. 258.

Fig. 259.

DIMENSIONS ET PRODUCTION DES FOURS A SOUDE.

	Longueur de la sole.	Largeur de la sole.	Surface de la sole.	Charge Pour un mètre.	Charge Totale.	Nombre d'opérations en 24 heures.	Productions par jour.	Titre alcalimétrique.
	m.	m.	m.	kil.	kil.			
Four rectangulaire de Leblanc et Dizé	2,00	1,40	2,80	40	112	6	672	26 — 30
Four elliptique de Payen	3,00	2,00	5,00	125	725	6	4340	32 — 35
— Darcet	3,25	2,66	7,00	65	455	12	5224	35 — 36
— Clément	6,00	2.00	11,00	136	1496	6	8976	35 — 40
	9,00	3.00	24,00	136	3264	6	19584	

Les figures 254 et 255 représentent un four à soude du type de Payen.

Le dernier four construit par Clément représentait quatre fois la surface d'un four Payen. Sa largeur était égale à la longueur du four Payen, et la longueur quadruple de la largeur. Le service était fait par quatre portes latérales.

Les figures 256 à 258 représentent un four analogue au four Clément : on peut le considérer comme le type des grands fours actuels à une seule sole.

La sole a 6^{m},50 de long sur 2 mètres de large. Elle forme une cuvette creuse d'environ 0^{m},12. Le foyer desservi par deux portes a 1^{m},30 sur 0^{m},60. On introduit la charge par deux ouvertures dans la voûte garnies de manchons de fonte. Le brassage se fait par cinq portes de travail. La fumée est conduite par deux carneaux latéraux dans une cheminée traînante servant à chauffer les chaudières à évaporer les lessives.

On fait dans ce four 6 cuites en 24 heures. Chaque charge est en moyenne de 935 kilogrammes de sulfate de soude, 986 de carbonate de chaux, 480 de houille pulvérisée et 145 des dernières eaux mères provenant du raffinage. On brûle en 24 heures 2800 kil. de houille pour le chauffage. Le service est fait par 6 chauffeurs et 6 servants formant 3 brigades. On compte 30 minutes pour introduire et étaler le mélange, 30, 35 et 20 minutes pour les premier, deuxième et troisième brassages, 20 minutes pour le dernier brassage et le défournement. Le travail d'une cuite est donc de 135 minutes ; le repos est de 105 minutes : la durée totale d'une cuite est donc de 4 heures.

On obtient en total 9050 kilogrammes de soude brute à 38°.

Avec des fours d'aussi grandes dimensions il est presque impossible d'obtenir même avec un brassage énergique une cuite régulière : les parties voisines du foyer sont souvent brûlées tandis qu'à l'autre extrémité la réaction peut être incomplète.

Les figures 259 et 260 représentent un type mixte de Darcet où la chaleur perdue du four à soude est utilisée dans le dernier compartiment pour la fabrication du sulfate de soude. Dans ce système il n'y a pas de distinction en calcine et cuvette. Sur ce compartiment est une chaudière pour la concentration des lessives. Le compartiment intermédiaire reçoit le mélange pour soude qui s'y dessèche et s'y échauffe, et le vrai four à soude est constitué par le compartiment le plus voisin du foyer. Inutile de dire qu'avec un pareil four la condensation de l'acide chlor-

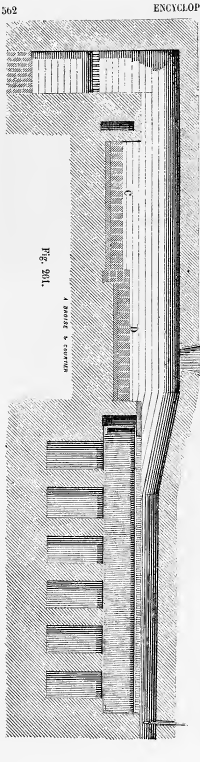


Fig. 261.

hydrique est presque impossible et qu'il doit être très difficile de bien diriger à la fois deux opérations aussi dissemblables que la production du sulfate et celle de la soude.

En Angleterre on emploie de préférence des fours à deux soles C et D rectangulaires et à angles arrondis sur la face antérieure (fig. 261) (*balling furnaces*). La sole C (*working furnace*) est destinée à la calcination proprement dite, tandis que l'autre surélevée de 10 à 12 centimètres sert à échauffer préalablement le mélange qui doit servir à l'opération suivante. La surface de chaque sole atteint ordinairement 10 mètres carrés.

La matière ne reste qu'environ une demi-heure sur la sole inférieure.

Suivant la nature du combustible et la proportion du charbon introduit dans le mélange la surface et la disposition de la grille varient d'une usine à l'autre. On lui donne généralement le tiers de la surface de la sole de travail. Pour les houilles collantes qui sont avantageuses parce qu'elles donnent une longue flamme, on préfère des grilles plates à barreaux mobiles. En Allemagne, où l'on emploie beaucoup de lignites, on adopte le type des grilles à gradins.

Généralement on utilise la chaleur perdue des fours à soude à diverses opérations accessoires telles que la concentration des lessives.

Travail avec les fours à réverbères. — Prenons comme exemple le four à deux étages représenté figure 261. On traite à chaque opération 250 kilogrammes de sulfate de soude. Le mélange de sulfate, de calcaire et de charbon est d'abord étalé sur la sole supérieure, où il s'échauffe, mais sans que la réaction commence. Il y séjourne trois quarts d'heure; pendant ce temps on le brasse trois ou quatre fois avec un râteau à dents écartées. Une fois

la sole inférieure vide, on laisse le four se réchauffer quelques minutes, puis on fait tomber le mélange sur la sole inférieure, et on l'y étale en le sillonnant en tous sens, et on enfourne une nouvelle charge sur la sole supérieure.

Au bout d'un quart d'heure le mélange commence à fondre, il faut dès lors présenter constamment de nouvelles surfaces à l'action de la flamme et par suite apporter un grand soin au brassage. Cette opération se fait au moyen de râteaux pleins ou de spatules en fer dont les manches reposent sur un rouleau en fonte solidement fixé devant chaque porte. L'ouvrier brasse pendant trois ou quatre minutes et se repose sept ou huit. Il ne s'arrête qu'après avoir présenté toutes les parties du mélange à la flamme et amené le tout à l'état de fusion. La matière est alors semi-fluide. On ferme alors les portes, puis après un temps de repos, utilisé à activer le feu, on reprend de nouveau le brassage. Au bout de trois quarts d'heure la matière est devenue très fluide. Il faut dès lors brasser sans interruption : l'ouvrier soudier doit saisir le moment où la cuite est terminée et faire tomber rapidement (*abattre*) la matière fondue dans un chariot en tôle où un servant continue à la brasser avec un petit ringard. La réaction continue dans le chariot pendant quelque temps. A Aussig on a l'habitude d'ajouter une ou deux pelletées de charbon dans le chariot.

L'importance d'un bon brassage de la matière est mise en lumière par des expériences comparatives de M. Kolb sur un mélange composé de 106 parties de sulfate, 101 de craie et 55 de charbon.

Rendement.	Brassage très soigné.		Brassage imparfait.	
Carbonate de soude . .	64,20	} = 72,25 NaO,CO^2	51,20	} 63,4 NaO,CO^2
Soude caustique. . . .	4,72		7,15	
Sulfure de sodium. . .	1,12		4,58	
Sulfate non décomposé.	2,06		7,48	

Le brassage n'est pas sans entraîner des inconvénients. Ce travail oblige naturellement à maintenir les portes ouvertes, ce qui refroidit beaucoup le four et détermine des rentrées d'air nuisibles à la qualité des produits. Dans quelques usines on a cherché à y remédier en disposant, sur les carneaux à fumée, des registres reliés aux portes de travail montées à glissières, de telle sorte que le registre se fermait partiellement quand on ouvrait les porte; mais cette disposition gêne beaucoup les ouvriers à cause du rayonnement intense du four et de la masse incandescente non refroidis par la rentrée d'air.

D'un autre côté l'ouvrier, en manœuvrant son ringard endommage forcément la sole qui ne tarde pas à se creuser de quelque centimètre[1].

Dès que la masse est entrée en fusion, on voit la réaction s'accuser par des jets gazeux, formés principalement d'oxyde de carbone qui brûlent avec une flamme jaune orangé. Ces jets diminuent vers la fin de l'opération, en même temps que la matière commence à perdre de sa fluidité, mais on ne doit pas attendre que les

1. La sole ne dure que quatre ou cinq mois. Dans les usines de la Tyne, on la reconstruit dès qu'elle présente des creux et des bosses qui rendent le travail difficile, ou compromettent son étanchéité. Dans le Lancashire on remplit les creux avec des briques pilées reliées par du sulfate de soude fondu, ce qui prolonge la campagne de un ou deux mois.

jets de flamme aient disparu, ils doivent encore se produire pendant quelques minutes dans le chariot, sinon la cuite est restée trop longtemps dans le four et risque d'être brûlée. Si elle est retiré trop tôt (verte) lorsqu'elle est encore très fluide, on a un rendement élevé, mais il reste beaucoup de sulfate indécomposé.

Il faut donc une certaine expérience pour saisir la fin de l'opération; et la bonne réusite d'une cuite dépend en grande partie de l'habileté et du soin de l'ouvrier.

La masse fluide s'épaissit lorsque la température s'écarte notablement de celle qui est la plus convenable, soit en plus soit en moins, ce qui peut également servir d'indice. Toutefois suivant le calcaire il faut chauffer plus ou moins, ainsi la craie demande plus de chaleur que le calcaire ordinaire.

Température. — D'après ce qui précède, on conçoit que la température a une grande influence sur la bonne marche du four. Aussi doit-on toujours disposer d'un tirage très puissant que l'on peut modérer par des registres. L'expérience a montré que la température la plus convenable est comprise entre le point de fusion de l'argent et celui du bronze (900° à 1000°) (Unger-Kolb). Lorsqu'on s'en écarte notablement en plus ou en moins, le rendement diminue beaucoup. Ainsi, avec un mélange de 106 parties de sulfate, 100 de calcaire, et 55 de charbon soumis pendant une heure à des températures croissantes de 900 à 1170 environ, M. Kolb a constaté les résultats suivants, au moyen de prises d'essai successives.

	1re prise 900°	2e prise.	3e prise. Point de fusion de l'argent.	4e prise.	5e prise.	6e Dans le voisinage de la fusion de cuivre.
Carbonate de soude	10,0	14,2	25,8	14,0	7,0	0,2
Soude caustique	0,5	0,7	1,9	7,0	7,0	8,3
Sulfure de sodium	0,3	0,6	0,9	6,9	11,8	15,8
Sulfate de soude	26,6	23,2	10,3	3,5	3,2	1,6
Carbonate de soude correspondant à l'alcalinité totale	10,8	15,4	29,0	25,9	18,9	14,4

M. Fischer a déterminé au moyen d'un pyromètre électrique de Siemens la température d'un four où l'on faisait une cuite de 150 kil. de sulfate en une heure et demie.

Il a trouvé :

Dix minutes après la charge. . . . . 715°
Une demi-heure plus tard. . . . . 779°
Un quart d'heure plus tard. . . . . 874°
Un quart d'heure plus tard, au moment de tirer la cuite. 952°

Le produit calciné présente une forte odeur ammoniacale qui persiste jusqu'à ce qu'il soit complètement refroidi. A ce moment on le retire des chariots qui sont disposés de façon à basculer très aisément, la masse se sépare d'elle-même sous

forme d'un gâteau peu épais. Si on brise le gâteau, on obtient une cassure brillante, poreuse, pleine de soufflures, et sillonnée de veines où se trouvent emprisonnées des fragments de calcaire et de coke. La cassure est généralement grise un peu rosée, plus ou moins marbrée.

Les gâteaux provenant d'une très bonne cuite présentent au centre un noyau brillant, nettement distinct des bords beaucoup plus sombres. Si la cuite a été faite à une température trop basse et le traitement trop court, la cassure est blanche. Lorsque le feu a été trop fort, et l'opération trop prolongée, les gâteaux de soude *brûlée* ont une cassure rouge brun.

Abstraction faite des conditions qui peuvent exercer une influence sur la nature du produit, l'attention des fabricants doit se porter principalement sur l'économie de combustible et sur le perfectionnement du brassage dont nous avons signalé l'importance.

Au point de vue du combustible il est évident qu'on arrive à une économie par l'emploi de grandes charges. Mais par contre, dans les grands fours le travail du brassage est toujours moins uniforme, il est plus difficile de répartir convenablement la chaleur en tous les points de la masse, le travail de l'ouvrier devient plus pénible, et le choc des outils très lourds qu'il est obliger de manœuvrer ruine rapidement la sole.

Dans les pays, comme la France et l'Allemagne, où le combustible coûte cher, on emploie de grands fours, où l'on traite jusqu'à 900 et même 1200 kilogr. à la fois et l'on attache deux ouvriers à un four : par contre, en Angleterre, où la main-d'œuvre est relativement plus chère que le combustible, on préfère ne travailler qu'avec de petits fours traitant 250 à 400 kilogr. à la fois. C'est, on le voit, la contre partie de ce que nous avons signalé à propos du sulfate de soude. Mais, comme, avec les petits fours, on fait plus de charges par 24 heures, on arrive sensiblement à la même production dans les deux systèmes.

FOURS A SOUDE MÉCANIQUES.

Pour économiser le combustible et la main-d'œuvre on a donc été amené à étudier la substitution du travail mécanique à celui de l'homme. On y est arrivé en rendant le four mobile, de façon à supprimer totalement l'emploi d'outils. On a donné aux fours la forme d'un cylindre creux, mobile autour d'un axe horizontal, de façon que le mouvement même de l'appareil retourne et mélange constamment la matière, en même temps qu'il la soumet régulièrement et uniformément à l'action de la flamme. Le seul point demandant de l'intelligence consiste à saisir la fin de l'opération : on peut confier ce soin à un ouvrier exercé qui surveille toute une batterie de fours.

C'est naturellement en Angleterre où la main-d'œuvre est chère que ces appareils se sont le plus vite répandus, mais les plus grandes usines du continent sont pourvues également maintenant de fours tournants.

La forme actuelle des fours tournants a été breveté en 1853 par MM. Elliot et Russel : elle a depuis été perfectionnée. Leur forme définitive est représentée par les fig. 262 et 263. Planche I.

Le four proprement dit se compose d'un cylindre de tôle de 12 à 15 millim. d'épaisseur : les feuilles de tôle sont assemblées par une bande de recouvrement à double rang de rivets. Les deux fonds du cylindre sont également formés de plaques en tôle assemblées sur la surface cylindrique par de fortes cornières. Deux frettes de fonte en plusieurs pièces, rivées sur la tôle, servent d'appui à deux grands cercles de fer forgé ou d'acier posés à chaud et tournés CC qui reposent sur quatre galets de $0^m,60$ de diamètre et $0^m,20$ de largeur et servent au roulement de l'appareil. La fixité du cylindre est assurée par le profil donné aux galets qui ont une faible rainure dans laquelle s'engagent les cercles de roulement. L'axe des galets a 10 à 12 centimètres de diamètre. Il tourne dans des paliers reposant sur de forts massifs en pierre de taille ou en fonte creuse. Enfin le cylindre est armé d'une roue dentée actionnée par un moteur vertical à vapeur, dont la transmission est installée de façon qu'on fasse varier la vitesse de rotation depuis un tour en quatre minutes, jusqu'à cinq en une minute et qu'on renverse le mouvement par un jeu de leviers manœuvrés du haut de la plate forme P.

Le cylindre est garni intérieurement de pièces réfractaires. Cette garniture a 22 centimètres d'épaisseur au milieu et 50 aux extrémités. Sept pièces plus fortes forment des saillies dans un même plan passant par l'axe. Le cylindre a pour dimensions intérieures 5 mètres de long sur $2^m,50$ de diamètre.

Le chargement se fait par une ouverture circulaire A de $0^m,45$ à $0^m,50$ de diamètre, fermée par une plaque de tôle sans garniture réfractaire, tenue en place par des clavettes. La même ouverture sert au déchargement.

Le foyer F forme avant corps. Il a $2^m,75$ de longueur, $1^m,50$ de large et 2 mètres environ de hauteur dans le voisinage du four. Il est généralement desservi par deux portes. La flamme s'échappe par une ouverture circulaire *c*, de $0^m,80$ à $0^m,90$ de diamètre, et pénètre dans le four par une ouverture pareille *d*. Entre ces deux ouvertures est intercalée une bague *b* en fonte garnie de briques réfractaires. Cette pièce appelée *œil* est suspendue à une chaîne de façon à pouvoir être remplacée en quelques secondes. On laisse un jeu de 25 millim. environ entre elle, le foyer et le four de façon à permettre les dilatations ; mais il ne faut pas que le jeu soit trop fort pour qu'il n'entre pas trop d'air dans le four.

Après avoir traversé le four, la flamme sort par l'ouverture *e* et se rend d'abord dans une chambre à poussières P qui mesure environ 2 mètres de long sur 2 de large : les matières entraînées par la violence du tirage s'y déposent, puis les gaz vont chauffer des chaudières destinées à la concentration des lessives en traversant le carneau *f*. Un jeu de registres les dirige dans le carneau de secours *g*, quand les ouvriers enlèvent les sels déposés dans les chaudières.

Dans la voûte de la chambre à poussière est un regard G ou *œil* destiné à permettre d'observer l'intérieur du four. Devant cet œil règne la plate-forme P où se tient l'ouvrier chargé de diriger l'opération.

Avec les dimensions indiquées ci-dessus, un four tournant peut produire 22 à 25 tonnes de soude par jour en douze opérations. Il revient à environ 50 000 francs.

Travail avec les fours tournants. — Les premiers fabricants qui se servirent de fours tournants se heurtèrent à une très grande difficulté qui amena quelques-uns d'entre eux à renoncer à ces appareils. La soude obtenue formait des gâteaux trop

compacts pour bien se prêter au lessivage. MM. Stevenson et Williamson, propriétaires des usines de Jarrow Chemical Works, à South-Shields, près de Newcastle, ont les premiers tourné la difficulté de la façon suivante.

Le four étant chauffé au rouge vif, on y charge d'abord toute la craie en gros blocs et les deux tiers du charbon. Saisie par la chaleur, la craie éclate en menus morceaux. On ferme la porte de chargement et on fait tourner lentement le cylindre jusqu'à ce que le calcaire commence à se décomposer, ce que l'on reconnaît à l'apparition de flammes d'oxyde de carbone. Cette opération (liming) dure environ une heure et un quart. Elle a pour but de produire une certaine quantité de chaux caustique, qui reste emprisonnée dans la soude brute et qui, en s'hydratant lors du lessivage, foisonne et rend la soude poreuse, de façon à faciliter la dissolution. Mais, si on pousse trop loin la décomposition du calcaire, il reste trop de chaux caustique dans la soude brute et ce défaut se traduit par un excès de soude caustique dans la lessive; de plus la soude reste sulfureuse parce que la chaux ne réagit pas sur le sulfure de sodium comme le carbonate de chaux. Il faut donc surveiller avec soin cette première phase. Quand elle est achevée, on ramène l'ouverture en haut, on diminue le tirage momentanément, et on charge d'un seul coup le restant du charbon et tout le sulfate pulvérisé. On remet le four en marche et au bout d'une demi-heure environ, lorsque l'apparition de flammes jaune orangé annonce que le sulfate fond, on relève le registre. Bientôt la masse devient fluide, les flammèches jaunes apparaissent comme sur la sole des fours ordinaires, signe que l'opération touche à la fin. On fait alors tourner rapidement pour assurer la perfection du brassage, et lorsque le surveillant juge la cuite à point, on arrête le cylindre pour enlever le couvercle de l'ouverture de chargement, on renverse le four, et on le vide dans une série de wagonnets qui viennent se présenter successivement dessous.

Les proportions de matières mises en œuvre sont sensiblement les mêmes que pour les fours ordinaires, toutefois la dose de calcaire est un peu plus faible. A South-Shields on emploie 100 parties de sulfate de soude, 90 de craie et 60 de charbon.

En septembre 1874, M. Mactear a breveté un procédé supprimant la caustification. Il incorpore la chaux caustifiée d'avance à la charge vers la fin de l'opération et augmente la porosité du mélange en ajoutant en même temps des cendres, des escarbilles, etc. Ce tour de main permet de régler à volonté la causticité de la soude suivant la dose de chaux employée. On commence par charger avec le sulfate et le charbon la quantité de calcaire strictement nécessaire, puis on fait tourner lentement le cylindre et, quand l'apparition des flammèches jaunes annonce la fusion du sulfate, on arrête et on projette rapidement dans le cylindre le mélange de chaux et de cendres. On fait ensuite tourner rapidement pendant cinq minutes, et l'on vide. D'après le brevet de M. Mactear, les proportions à employer seraient les suivantes :

Sulfate.	100
Calcaire	72 à 74
Charbon	40
Cendres	12 à 16
Chaux	6 à 10

Ce qui correspond à une prise en œuvre totale de 83 à 92 de calcaire.

D'après M. Weldon on ne doit pas descendre au-dessous des doses suivantes :

Sulfate de soude	100
Calcaire	78,66
Charbon	42
Chaux	6,24

Soit une mise en œuvre totale de 90 parties de calcaire.

On voit que chacun de ces deux procédés demande l'emploi de beaucoup moins de calcaire que par l'ancienne méthode de Leblanc, avantage très sensible, car les travaux de M. Scheurer-Kestner ont montré que la perte de soude au lessivage croît avec la proportion de chaux en excès : outre que l'on a ainsi moins de soude engagée dans des combinaisons insolubles, il y en a également moins de retenue mécaniquement puisque le volume des mares de soude est diminué d'autant. M. Mactear annonce que de ces deux chefs il résulterait un accroissement de rendement de 2,5 pour 100 en soude et comme les opérations se font avec moins de matières on pourrait travailler plus rapidement et décomposer plus de sulfate avec le même appareil. L'augmentation de production serait de 50 pour 100, ce qui paraît exagéré. En tout cas, à la diminution du calcaire correspond une proportion plus forte du sulfure de sodium. Aussi ce procédé d'abord très répandu en Angleterre est-il aujourd'hui remplacé dans plusieurs usines par la méthode Pechiney-Weldon dont il nous reste à parler.

Méthode Pechiney-Weldon. — Dans la fusion du mélange pour soude brute, il se produit toujours du cyanure de sodium aux dépens de l'azote du charbon ; ce corps forme au lessivage avec le sulfure de fer du ferrocyanure de sodium soluble qui, lors de la calcination des sels de soude, se décompose en donnant de l'oxyde de fer qui colore le sel de soude en jaune ou qui empêche d'obtenir directement des cristaux incolores avec les lessives de soude brute.

Suivant un brevet de M. Pechiney, en date de 1877, on peut détruire le cyanure de sodium en ajoutant un peu de sulfate de soude à la fin de l'opération ; on mélange par un brassage rapide et on coule de suite le sulfate [1]. La réaction qui se produit est probablement la suivante :

$$NaO.SO^3 + NaC^2Az = NaS + NaO,CO^2 + CO + Az.$$

M. Weldon (brevet anglais du 11 janvier 1878) a ajouté au procédé de M. Pechiney l'addition simultanée de craie en poudre pour achever de décomposer le sulfure de sodium, et supprimer ultérieurement la carbonatation des lessives.

M. Pechiney recommande d'opérer avec le minimum possible de charbon et de fortement chauffer vers la fin de l'opération qui doit être un peu plus prolongée que d'habitude. Il paraît qu'il n'y a pas de danger de brûler la soude, grâce à la présence

1. Le procédé de M. Pechiney repose sur ce que les cyanures n'apparaissent dans le four à soude qu'à la fin de la réaction, lorsque le sulfate est presque complètement décomposé, et sur ce que leur production est plus forte à basse température que lorsque la chaleur est très forte. On conçoit de reste que, le cyanogène provenant du charbon contenu dans le mélange, il faille réduire la proportion de ce corps au strict minimum, sauf à produire la température nécessaire en augmentant la combustion sur la grille.

du petit excès de sulfate. Lorsque la soude est brûlée, c'est que les deux réactions suivantes se sont passées :

$$NaO,CO^2 + C = NaO + 2CO$$
$$NaO + CaS = NaS + CaO$$

Or la diminution de la proportion de charbon et l'addition finale de sulfate de soude et de craie qui ne laissent presque plus de charbon libre s'opposent à ce que la première réaction se produise et la soude ne peut se brûler.

La soude brute obtenue est très fluide : cependant, d'après M. Weldon, les gâteaux se prêtent bien au lessivage parce qu'ils sont moins denses que ceux qu'on obtient par la méthode primitive. Il reste toujours un peu de cyanures, mais le taux en est beaucoup moindre, et on peut obtenir directement de beaux cristaux de soude et des sels de soude et de la soude aussi blancs et exempts de fer que les sels de soude à l'ammoniaque.

M. Weldon cite les doses suivantes comme très convenables :

Sulfate de soude.	100	100
Calcaire.	79,40	75
Charbon	41,60	38,20
Sulfate final	5,88	5,88
Craie en poudre finale	7,55	7,55

Soit en total :

Sulfate	100	100
Calcaire.	81,9	77,80
Charbon	39,29	36,10

Plusieurs procédés ont été brevetés depuis, pour la destruction des cyanures :

M. Mactear (3 août 1878) a breveté l'emploi de composés oxydants ajoutés au mélange en fusion : entre autres les oxydes de manganèse de fer, le sulfate de chaux (5 pour 100 environ), de strontiane, de baryte (pourquoi pas le sulfate de soude?). Il paraît que ce traitement laisse tout autant de ferrocyanure que lorsqu'on ne fait rien et que l'aspect de la soude est mauvais.

MM. Gaskell, Deacon et Cie ont breveté l'injection d'air et de vapeur d'eau dans le four (27 septembre 1878). Ces messieurs se sont basés sur ce que le procédé Pechiney ne réussit que par l'ouverture du four tournant. Pendant l'introduction du mélange final le four est ouvert de cinq à dix minutes et le courant d'air énergique qui le traverse balaie les gaz réducteurs (?) qui le remplissent et oxyde les cyanures. Cette idée est en opposition avec les analyses des gaz des fours. D'ailleurs le procédé Pechiney a d'abord été essayé dans les fours à réverbère, où il y a toujours un grand excès d'air, et y a produit de bons résultats.

M. Brünner (brevet anglais du 10 août 1878) a breveté de n'introduire d'abord dans le mélange que 25 à 75 pour 100 du charbon nécessaire et d'ajouter finalement le restant en une ou deux fois. On doit travailler à la plus haute température possible. Cela revient au fond au procédé Pechiney puisqu'on a jusqu'au bout un excès de sulfate. Par contre on doit avoir une diminution de rendement à cause de la volatilisation du sulfate non décomposé pendant la majeure partie de l'opération.

Dépense de combustible dans les fours à soude. — D'après Payen (édition de

1877) on dépense dans les grands fours de Clément 2800 kilog. de charbon pour six cuites de 955 kilog. de sulfate, soit 50 pour 100 du sulfate décomposé. Ce chiffre est très faible.

En Angleterre, on compte environ 64 pour 100 de sulfate. Quelques usines en dépensent 55 à 60. Mais nous avons vu que les consommations varient avec la quantité de charbon introduite d'autre part dans le mélange.

Prix de revient — Voici d'après MM. Lunge et Naville le prix de revient à l'usine de Plan d'Aren :

Sulfate de soude. . . .	650,7 kil.	à fr. 70,76	la tonne	fr. 46,04
Craie	710	5,25		2,51
Houille pour mélange.	274 } 561	22,00		12,34
— pour foyers . .	287 }			
Entretien				0,85
Main-d'œuvre				5,05
Divers.				0,40
Frais généraux.				2,40
Enlèvement du résidu				1,55
1000 kilog. de soude brute.				68,72

Rendement en soude brute — Le mélange introduit dans le four subit une perte de poids qui correspond à la consommation de charbon et aux réactions chimiques. On admet dans la pratique que 100 parties de sulfate donnent de 155 à 168 de soude brute : ou que 5 parties de mélange produisent 3 parties de soude brute.

Stohmann a déterminé le rendement d'un four à flamme et d'un four tournant par des expériences en grand. Les mélanges avaient la composition suivante :

	Four à flammes.	Four tournant.
Sulfate de soude. . . .	100,0	100,0
Craie.	97,5	97,5
Charbon	59,1	55,1
	256,6	252,6

Dans une série de 5 expériences sur chaque four, on obtint :

	Four à flammes.			Four tournant.		
Soude brute en pains..........	154,8	156,4	156,4	157,6	163,5	164,5
Perte de poids................	101,8	100,2	100,2	95,0	89,1	88,5
	256,6	256,6	256,6	252,6	252.6	252,6
Soude brute pour 100 parties du mélange....................	60,32	60,95	60,95	61,51	64,72	65,05
Soude brute pour 100 parties de sulfate.....................	154,8	156.4	156,4	157,6	163,5	164,5

Aspect et composition de la soude brute. — Revenons encore un instant sur les caractères extérieurs de la soude brute.

La soude extraite du four, et brassée dans le chariot doit émettre encore des flammèches jaunes qui disparaissent peu à peu. Le pain refroidi doit se détacher facilement de son moule. L'extérieur est mamelonné, et de teinte foncée. Le noyau intérieur doit être gris et poreux comme la pierre ponce, sans présenter des bandes irrégulières blanches et noires accusant un mauvais brassage par la présence alternative d'un excès de craie et d'un excès de charbon.

Un defaut de brassage s'accuse de suite à l'aspect de la soude; il y a des parties fondues, et à côté des fragments de couleur différente.

La soude *verte* (extraite trop tôt pendant quelle est encore fluide), ou fabriquée à trop basse température donne des pains lourds et durs, d'aspect irrégulier, se lessivant mal, et contenant une grande quantité de sulfate.

Si le four était trop chaud ou si la soude a été maintenue trop longtemps près de l'autel on a des pains brûlés, compacts, de couleur brique ou violacée soit partout soit en quelques points. Cet accident se produit surtout quand on travaille avec peu de calcaire parce que les réactions sont alors très rapides. L'ouvrier a donc une tendance à augmenter la dose de calcaire, mais le rendement au lessivage est diminué par ce fait. La craie demande une plus haute température que le calcaire.

Un excès de charbon diminue la fusibilité et demande plus de travail. On est exposé à ce que la cuite se brûle. Avec un minimum de charbon on peut donc travailler à plus haute température.

Une soude brûlée est très difficile à lessiver. Elle contient toujours une forte proportion de sulfure de sodium et de sulfate de soude. Ce dernier corps peut provenir soit d'une oxydation du sulfure de sodium soit d'une oxydation du sulfure de calcium et d'une réaction entre le carbonate de soude et le sulfate de chaux.

D'après M. Scheurer-Kestner la coloration rouge de la soude brûlée provient de la formation d'un bisulfure de sodium produit à haute température par la réaction du sulfure de calcium sur le carbonate de soude :

$$2CaS + NaO, CO^2 = 2CaO + NaS^2 + CO.$$

M. Kolb admet d'autre part que le corps rouge est du sulfure de sodium ordinaire prenant naissance dans les conditions suivantes : décomposition du carbonate de soude par le charbon à haute température; puis réaction de la soude sur le sulfure de calcium :

$$NaO, CO^2 + C = NaO + 2CO$$
$$NaO + CaS = NaS + CaO.$$

Nous avons déja cité cette réaction pour expliquer pourquoi, dans le procédé Pechiney, on risque peu de brûler la soude.

La chaux libre réagit pendant le lessivage sur le carbonate de soude, ce qui explique que les soudes brulées sont toujours à la fois sulfureuses et caustiques.

Les pains de soude brute des fours tournants sont toujours plus homogènes et de couleur plus claire que ceux des fours à flammes.

Dans beaucoup d'usines, on se borne à juger la qualité de la soude d'après son aspect. Il est cependant bon de déterminer au moins l'alcalinité et le degré de sulfure qui complètent les indications tirées de l'aspect physique des pains de soude.

Le tableau suivant donne les résultats de quelques analyses de soude brute.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
	Amiens.	Ringkuhl près Cassel.		Liverpool.		Liverpool usine de Muspratt.	Newcastle.	Glascow.	Jarrow.			Widness.			St-Rollox
									Fours fixes.		Fours tournants	Usine de Muspratt et sons.		Four tournant. (mélange Mactear).	Tennant et Cie.
												Fours fixes.	Fours tournants.		Four tournant (mélange Mactear).
	Kolb.	Unger.	Unger.	Murphy	Muspratt et Dawson	Kynaston.	Richardson	Brown	Stohmann.	Stohmann.	Stohmann.	Jurisch.	Jurisch.	Jurisch.	Jurisch.
PARTIE SOLUBLE.															
Carbonate de soude	44,79	25,57	57,8	41,49	28,89	56,88	9,89	55,64	44,41	38,45	42,27	41,760	41,592	46,154	45,280
Hydrate de soude	»	11,12	1,6	»	8,27	,	25,64	0,79	»	3,17	»	»	»	»	»
Silicate de soude	1,52	»	»	1,16	»	1,18	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Aluminate de soude	1,44	»	»	0,39	»	0,69	»	2,55	»	»	»	»	»	»	»
Sulfate de soude	0,92	1,99	»	0,75	0,82	0,59	5,64	1,16	1,54	1,54	1,06	2,264	1,215	0,353	1,505
Hyposulfite de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,315	»	0,593	1,135
Sulfite de soude	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	0,534	0,145	»	»
Chlorure de sodium	1,85	2,54	0,4	1,31	5,07	2,55	0,6[illegible]	1,91	1,42	1,75	1,48	1,586	1,205	0,673	1,740
Sulfite et hyposulfite de chaux	»	»	»	»	»	3,78	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Eau	»	2,10	»	»	0,99	0,22	2,17	0,52	»	6,71	»	»	»	»	»
PARTIE INSOLUBLE.															
Chaux	9,68	7,16	19,7	9,32	9,24	9,27	7,32	12,30	10,44	10,18	7,15	5,816	5,616	1,695	1,528
Sulfure de calcium	29,96	27,60	28,8	33,19	25,86	28,68	28,25	25,17	28,87	27,34	27,75	31,958	29,785	35,615	30,985
Polysulfure de calcium	»	»	»	»	»	0,25	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Carbonate de chaux	5,92	12,90	»	0,86	14,22	3,51	15,67	»	3,20	»	7,52	6,636	11,616	9,686	5,114
Magnésie	»	»	0,8	»	2,05	»	»	»	0,10	0,51	0,19	0,303	»	0,404	0,295
Silicate de magnésie	»	4,74	»	»	»	»	0,88	5,74	»	»	»	»	»	»	»
Silice	»	»	4,6	»	»	»	»	»	0,89	1,36	1,74	4,090	2,575	2,680	3,120
Phosphates terreux	»	»	»	»			»	»	»	»	»	»	»	»	»
Oxyde de fer	1,21	»	»	3,02	6,25	2,66	»	»	1,75	2,40	1,48	1,107	0,877	1,015	0,724
Alumine	»	Traces.	1,2	1,02		1,45	»	»	0,79	»	0,72	1,503	1,080	0,785	1,021
Sulfure de fer	»	2,45	1,2	»	»	0,37	1,22	4,92	»	»	»	»	»	»	»
Outremer	»	»	»	»	»	0,96	»	0,29	»	»	»	»	»	»	»
Sable	»	2,02	0,4	2,26	»	0,90	0,44	4,28	2,20	1,16	2,66	»	»	»	»
Charbon	1,20	1,59	2,6	4,72	»	7,01	4,28	8,00	5,52	5,45	5,28	3,260	4,425	3,500	7,390
	98,49	99,78	99,1	99,49	100,02	100,21	100,00	100,20	100,95	100,00	100,26	100,912	100,000	101,155	99,617

Les mélanges employés étaient :

	Pour les échantillons 12	et 13
Sulfate	100	100
Craie	109	106
Charbon avec 10 p. 100 de cendres	56	55

	Pour les échantillons 14	et 15
Sulfate	100	100
Craie	78	75
Charbon	47,5	41
Chaux Mactear	7,53	7

Ces analyses ne représentent pas toutes les mêmes idées sur la constitution de la soude brute. Dans quelques analyses on a tenu compte de ce que ce corps ne contient pas de soude caustique, ainsi que nous le verrons plus loin, dans d'autres on admet comme existant réellement dans la soude brute la soude caustique qui se trouve dans la lessive. Il ressort de ce tableau que la soude brute consiste essentiellement en carbonate de soude, sulfure de calcium, chaux et carbonate de chaux, formant ensemble un total de 75 à 80 pour 100, atteignant même parfois jusqu'à 90 pour 100. Les autres matières proviennent, comme impuretés, soit du sulfate (chlorure de sodium, fer), soit du calcaire (magnésie, fer, acide phosphorique), soit du réducteur, des outils et de la maçonnerie (fer, silice, alumine, sable, charbon).

On n'a pas fait figurer dans le tableau précédent un certain nombre d'impuretés qui existent en minimes quantités. Ainsi en reprenant la soude brute par l'alcool on y trouve toujours du sulfocyanure de sodium et du cyanure de sodium qui se transforme au lessivage en ferrocyanure. La somme de ces deux corps peut dans certains cas dépasser 1 pour 100.

Dans les analyses commerciales, ou dans le cours de la fabrication on n'a jamais à faire une recherche aussi détaillée : on détermine ce qui se dissout dans l'eau dans les conditions où l'on travaille.

Action de l'air sur la soude brute. — A l'air sec, et à la température ordinaire, la soude brute ne se modifie que lentement : sa teneur en carbonate de soude diminue peu à peu et son poids varie très lentement.

M. Kolb a fait à ce sujet des expériences intéressantes sur l'échantillon de soude d'Amiens dont la composition figure au tableau de la page.

L'analyse était faite sur le liquide provenant de la digestion de 100 grammes de soude brute pendant 24 heures dans 1 litre d'eau à 15°.

L'échantillon A fut pesé et analysé immédiatement après le refroidissement.

L'échantillon B fut pesé et analysé après avoir été réduit en poudre et exposé en couche mince pendant un mois à l'air sec, privé d'acide carbonique.

L'échantillon C avait été soumis pendant un mois à un courant d'air sec à la température de 100°.

L'échantillon D fut chauffé à l'air au rouge pendant 4 heures[1].

L'échantillon E fut étalé pendant un mois dans une atmosphère d'acide carbonique pur.

L'échantillon F fut soumis dans les mêmes conditions à un courant d'acide carbonique humide.

1. La soude ainsi grillée devient d'un blanc ocreux, parce que le charbon est brûlé et qu'il ne reste en fait de matière colorante que le peroxyde de fer.

Enfin l'échantillon G séjourna pendant un mois dans une atmosphère d'air saturé d'humidité mais privé d'acide carbonique.

La tableau suivant donne les résultats de l'analyse :

Désignation des échantillons	Poids.	Carbonate de soude.	Soude caustique.	Sulfure de sodium.	Bisulfure de sodium.	Hyposulfite de soude.	Sulfate de soude.
	gr.						
A	100,00	38,56	3,50	0,25	»	»	0,92
B	100,40	34,70	5,70	0,25	»	»	»
C	100,31	34,60	3,70	0,30	»	»	»
D	108,60	19,00	5,10	0,30	»	»	24,30
E	100,00	36,80	4,45	0,38	»	»	»
F	132,00	32,50	»	6,05	4,12	»	»
G	157,40	28,70	6,92	0,30	»	Traces.	6,27

Il résulte de ces expériences que l'action de l'air sec à 100° (C) ne diffère pas de celle de l'air sec à la température ordinaire (B). Il en est autrement lorsque la soude est portée à une haute température (D). La proportion de carbonate de soude diminue rapidement, et il se forme une quantité considérable de sulfate de soude. Ce phénomène se produit déjà entre 200 et 300 degrés, mais est beaucoup plus sensible à la chaleur rouge. M. Unger ayant soumis à cette température pendant quelques minutes un échantillon contenant primitivement 41 pour 100 de carbonate de soude, observa une perte comprise entre $\frac{1}{5}$ et $\frac{1}{2}$. C'est pour éviter cette perte que M. Pelouze a recommandé comme règle pratique de ne pas laisser trop longtemps la matière rouge au contact de l'air. Cet auteur attribue la perte au fait que le sulfure de calcium se sulfatise rapidement à chaud au contact de l'air surtout dans un milieu alcalin et que lors du lessivage le sulfate de chaux réagit sur le carbonate de soude. L'augmentation de poids confirme cette opinion.

L'acide carbonique sec (E) n'agit ni sur la chaux ni sur le sulfure de calcium. Mais s'il est humide (F) la chaux est promptement carbonatée : en même temps le sulfure est attaqué, et la solution prend une teinte jaune citron due à la présence d'un polysulfure. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré. L'acide carbonique commence d'abord par saturer la chaux libre, ce qui explique l'absence de causticité, puis son action se porte sur le sulfure de calcium qu'il décompose en mettant en liberté de l'acide sulfhydrique dont une partie se dégage tandis que le reste se fixe sur le sulfure de calcium non encore atteint et forme du bisulfure de calcium qui, en présence de l'eau, se traduit par du bisulfure de sodium.

L'échantillon G a foisonné, en même temps qu'il augmentait notablement de poids. Il y a une oxydation manifeste indiquée par la production de sulfate de soude. Le sulfure de sodium s'est oxydé et est passé à l'état d'hyposulfite, corps stable à la température ordinaire. Le sulfure de calcium s'oxyde aussi, mais plus lentement, la fixation d'oxygène va jusqu'à la formation du sulfate qui réagit sur le carbonate de soude lors du traitement par l'eau. Les hyposulfites ne pouvant

exister à la température du four à soude, c'est à l'action de l'air humide que M. Kolb attribue leur présence dans les lessives brutes.

Le sulfate de fer joue également son rôle pour engendrer du sulfate de chaux et faire baisser par suite le titre en carbonate de soude et il suffit de peu de ce corps pour produire un grand effet parce qu'il sert de véhicule à l'oxygène ainsi que le montrent les équations suivantes :

Dans l'air humide le sulfure de fer s'oxyde et arrive finalement à l'état de sulfate de ses quioxyde :

$$FeS + 4O = FeO\ SO^3$$
$$2FeO, SO^3 + O = Fe^2O^3, 2SO^3.$$

Ce sulfate basique de sesquioxyde de fer est détruit par la chaux ou le carbonate de chaux et régénère de l'oxyde de fer, qui repasse à l'état du sulfure ou bien réagit sur du sulfure de calcium.

$$Fe^2O^3, 2SO^3 + 2CaO = 2CaO, SO^3 + Fe^2O^3$$
$$Fe^2O^3 + CaS = FeS + 3CaO + CaS^2$$
$$Fe^2O^3, 2SO^3 + 3CaS = 2FeS + 3CaO, SO^2.$$

Le cycle d'opérations peut dès lors recommencer.

Erdmann a trouvé qu'un échantillon de soude qui titrait à l'origine 29 pour 100 de carbonate de soude n'en contenait plus que des traces après avoir été abandonné vingt-sept ans à l'air humide.

Il résulte de tout ce que nous venons de voir que la soude brute, conservée à l'air libre, doit se modifier constamment aux dépens de sa qualité (Pelouze). Toutefois il est bon de la maintenir exposée à l'air pendant quelques jours parce que la chaux en s'hydratant foisonne, rend les blocs plus poreux et facilite le lessivage.

THÉORIE DE LA FABRICATION DE LA SOUDE BRUTE.

L'étude des phénomènes qui se passent dans la préparation de la soude brute est très délicate, parce qu'il est extrêmement difficile d'établir la composition finale du produit : et il existe encore sur ce point de grandes divergences d'opinions entre les savants qui ont voulu expliquer les réactions qui font la base de la méthode de Leblanc.

La principale cause des difficultés que rencontre l'établissement d'une théorie de cette opération consiste en ce que l'eau que l'on doit faire intervenir pour analyser la soude brute, n'agit pas seulement comme un dissolvant mais intervient chimiquement d'une façon difficile à déterminer.

Toutefois les réactions sont à peu près éclaircies aujourd'hui grâce aux recherches de MM. Unger et Gossage en Angleterre, de MM. Dubrunfaut, Kolb et Scheurer Kestner en France.

Théorie de M. Dumas. — M. Dumas est le premier qui ait tenté de formuler

une théorie du procédé de Leblanc (1830). En s'appuyant sur la composition du mélange pour soude le plus usité[1] savoir, :

Sulfate de soude. . .	100	1	équivalent, soit en chiffres ronds	2	équival.
Carbonate de chaux.	100	1,84	— —	3	—
Carbone.	45	5,35	— —	12	—

et sur l'hypothèse que le sulfure de calcium est assez soluble dans l'eau pour qu'au lessivage il réagisse sur le carbonate de soude formé et reproduise du carbonate de chaux et du sulfure de sodium, il émit l'idée qu'il devait se produire un oxysulfure de calcium totalement insoluble, ce qui prévenait toute décomposition du carbonate de soude formé.

D'après cette hypothèse, la réaction du carbonate de chaux sur le sulfate de soude donnait d'abord du sulfate de chaux et du carbonate de soude; mais le sulfate de chaux réduit par le charbon donnait du sulfure de calcium qui formait l'oxysulfure en se combinant avec la chaux caustique provenant de la décomposition par la chaleur du carbonate de chaux en excès :

$$NaO, SO^3 + CaO, CO^2 = CaO, SO^3 + NaO, CO^2,$$
$$CaO, SO^3 + 4C = CaS + 4CO,$$
$$2CaS + CaO = CaO, 2CaS.$$

La réaction finale se trouve donc exprimée par la formule :

$$2NaO, SO^3 + 3CaO, CO^2 + 9C = 2NaO, CO^2 + CaO, 2CaS + 10CO.$$

L'examen des résidus du lessivage amena plus tard M. Unger à admettre une autre formule pour l'oxysulfure CaO, 3CaS, analogue à celle d'un oxysulfure de baryum découvert par Rose. D'après lui les réactions seraient les suivantes : 1° le charbon réduit le sulfate de soude en sulfure de sodium et le calcaire en chaux caustique; 2° dans la réduction du sulfate il se dégage uniquement de l'acide carbonique et pas d'oxyde de carbone; 3° le sulfure de sodium forme avec la chaux de l'oxysulfure de calcium et de la soude anhydre; 4° la soude anhydre est carbonatée par l'acide carbonique provenant des réactions précédentes et de la combustion de l'excès de charbon.

M. Kynaston, de son côté, émettait l'hypothèse qu'il existerait une combinaison insoluble entre le carbonate de chaux et le sulfure de calcium ($CaO, CO^2, 2CaS$).

Ainsi toutes les théories étaient basées sur la formation aux dépens du sulfure de calcium d'un composé inconnu et qu'on n'a jamais réussi à isoler, sans qu'on songeât à vérifier si l'incompatibilité du carbonate de soude et du sulfure de calcium en présence de l'eau était réellement exacte.

M. Gossage montra en 1861 que le sulfure de calcium est bien réellement insoluble dans les lessives de soude, et qu'il n'y a de sulfure de sodium produit dans la liqueur que si le sulfure de calcium s'est préalablement transformé en polysulfure.

En 1864, M. Dubrunfaut publia les résultats d'un travail remontant à 1830,

1. Nous avons vu que ces proportions ne sont pas nécessaires, et même que M. Mactear a adopté pour le travail des fours tournants, le rapport de 1 équivalent de carbonate de chaux pour 1 de sulfate de chaux.

d'après lequel il avait trouvé qu'en calcinant un mélange de 1 équivalent de sulfure de sodium avec 1 équivalent de carbonate de chaux, on obtient sensiblement un équivalent de carbonate de soude et 1 de sulfure de calcium insoluble dans la lessive. Toute la chaux du résidu formait l'équivalent de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique trouvés dans le résidu insoluble, et par suite il ne pouvait y avoir d'oxysulfure. L'excès de calcaire employé dans la pratique sert uniquement à assurer la réaction, et est nécessaire parce que le calcaire n'est pas suffisamment divisé dans la masse; mais à cet excès correspondent soit de la soude caustique dans la lessive, soit du carbonate de chaux qui n'a pas réagi. La réaction serait donc représentée par la formule :

$$NaO,SO^3 + CaO,CO^2 + 4C = NaO,CO^2 + CaS + 4CO$$

De son côté, M. Scheurer-Kestner, en analysant des résidus frais, reconnut que jamais le sulfure de calcium et la chaux caustique n'étaient en quantités proportionnelles, ce qui contredisait également la théorie de l'oxysulfure. Il trouva d'ailleurs que la solubilité du sulfure de calcium est très faible $\frac{1}{12500}$ à 12°,6, et que, par suite, la présence simultanée du carbonate de soude et du sulfure de calcium n'est pas contraire à la loi de Berthollet.

Cette conclusion relative à la non-existence d'un oxysulfure fut corroborée par des expériences de M. Pelouze, qui fit de plus remarquer que la soude brute ne contenait pas de soude caustique et n'en pouvait pas contenir, parce que par voie ignée, la soude caustique décompose forcément le carbonate de chaux. La soude caustique trouvée au lessivage provient donc de l'action de la chaux libre sur le carbonate de soude : la chaux ne pouvait donc pas être combinée pour former un oxysulfure.

En résumé, on peut obtenir la soude Leblanc, en employant équivalents égaux de sulfate de soude et de carbonate de chaux ; il se dégage de l'acide carbonique et non de l'oxyde de carbone, l'oxysulfure de calcium n'existe pas dans les pains de soude ; en un mot la théorie de M. Dumas repose sur une hypothèse erronée.

NOUVELLES THÉORIES.

Il restait à expliquer le rôle du charbon dans la réaction, une fois établi que celle-ci a lieu entre équivalents égaux de carbonate de chaux et de sulfate de soude.

Théorie de M. Kolb. — M. Kolb, en opérant sur de grandes masses, a fourni de précieux renseignements sur les opérations du four à soude, que nous devons mentionner, quoiqu'une partie de ses conclusions soient contredites par les résultats obtenus par M. Scheurer-Kestner, dont la théorie paraît être définitivement adoptée.

M. Kolb commença par établir tout à la fois l'absence d'oxysulfure de calcium et l'insolubilité presque absolue du sulfure de calcium dans les lessives.

Il soumit, dans un four à soude, à la même température et aux mêmes conditions de brassage, deux séries de mélange de craie, de sulfate et de charbon, la première formée par 1 équivalent de sulfate, 1 équivalent de carbonate de soude et 4 de charbon.

A Sulfate industriel. . . .	106	= 100 NaO,SO^3
Craie.	84	= 70,4 CaO,CO^2
Houille.	48,4	= 33,8 C.

la seconde série était formée d'après la formule de Dumas ($2NaO,SO^3 + 3CaO,CO^2 + 12C$).

B Sulfate industriel. . . .	106	= 100 NaO,SO^3
Craie.	116	= 103 CaO,CO^2
Houille.	75	= 50 C.

Les pains de soude ayant été soumis au lessivage, on trouva la constitution suivante :

Série A		Série B	
59,51 NaO,CO^2	65,60 NaO,CO^2	52,60 NaO,CO^2	66,9 NaO,CO^2
3,39 NaO		8,45 NaO	
2,16 NaS		0,15 NaS	
6,71 NaO,SO^3		0,93 NaO,SO^3	

Les résultats furent donc sensiblement identiques, et ne différèrent que par une plus grande causticité corrélative à l'emploi d'un excès de craie et de charbon. La théorie de l'oxysulfure était dès lors difficile à soutenir, car avec le mélange A il ne pouvait se produire que du carbonate de soude et du sulfure de calcium qui restèrent intacts en présence de l'eau.

Pour déterminer directement la solubilité du sulfure de calcium dans les lessives de soude, M. Kolb mit du sulfure de calcium pur en présence de dissolutions de carbonate de soude froides ou bouillantes, et trouva les résultats suivants :

Mélange de sulfure de calcium avec un litre de	Quantités p. 100 de carbonate de soude transformées en sulfure de sodium.	
	Après 48 heures à froid.	Après 2 heures d'ébullition.
Eau saturée de carbonate de soude contenant 285 gr. NaO,CO^2 par litre..................................	1,8	4,2
Eau contenant 130 gr. NaO, CO^2 par litre..........	2,4	3,2
Eau contenant 167 gr. NaO par litre....................	Traces.	Traces.
Eau contenant 42 gr NaO par litre......................	Traces.	Traces.
Eau pure..	0,25 CaS	0,27 CaS

Dans une autre série d'expériences, M. Kolb se proposa de déterminer comment se comportent le carbonate de chaux et le sulfate de soude en présence du charbon dans le four à soude. Il prit trois cornues semblables, l'une contenant 1 équivalent de sulfate de soude et 2 de charbon; la seconde 1 équivalent de craie et 2 équivalents de charbon ; la troisième de la craie seule, et les soumit toutes à une élévation graduelle de température dans un fourneau ; les cornues étaient disposées de façon qu'on pût recueillir les gaz. M. Kolb reconnut que la craie seule ne se décomposait qu'à une température supérieure à celle de la réaction du charbon sur les contenus des deux autres cornues (au rouge vif) ; il constata le dégagement presque simultané de gaz dans les deux premières cornues ; celle contenant le

sulfate donnait de l'acide carbonique, l'autre de l'oxyde de carbone. Il conclut que lorsque le mélange pour soude est jeté dans le four chauffé au rouge, l'action du charbon se partage entre la craie et le sulfate de soude :

$$NaO,SO^3 + 2C = NaS + 2CO^2$$
$$CaO,CO^2 + 2C = CaO + 2CO$$

Pour vérifier ce fait, M. Kolb chauffa au rouge dans une cornue un mélange de 1 équivalent de sulfate de soude, 1 équivalent de carbonate de chaux et 3 équivalents de charbon, et constata que les gaz qui se dégageaient étaient constitués par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone : ce fait corrobora son opinion, et il conclut que la chaux se trouvant décarbonatée, pendant que le sulfate de soude se réduit, il n'y a pas lieu d'admettre une réaction entre le sulfure de sodium et le carbonate de chaux, puisqu'il n'y a plus que de la chaux caustique. Comme preuve, M. Kolb ajoutait que les soudes, insuffisamment cuites, sont toujours exemptes de sulfure, tandis qu'il devrait en être autrement si la double décomposition ($NaS + CaO,CO^2 = NaO,CO^2 + CaS$) était la base de la transformation, et si la réaction n'avait pas eu le temps de s'achever.

D'après cela, on doit obtenir des produits identiques en employant soit de la craie, soit de la chaux. M. Kolb fit donc trois mélanges, dans le premier (A) il mit de la craie, dans le second (B), de la chaux vive, dans le troisième (C), de la chaux éteinte. Au lessivage, on trouva les teneurs suivantes en carbonate de soude :

A	72,2
B	67,6
C	68,6

Les résultats étaient peu différents. En répétant ces expériences dans un creuset fermé, M. Kolb n'obtint que des produits très sulfureux dans lesquels le carbonate de soude formé n'était que le quart de ce qu'on trouve dans le four à soude. M. Unger était arrivé à un résultat semblable. En répétant l'opération dans un courant d'acide carbonique, M. Kolb obtint au contraire d'excellente soude brute.

Il tira donc de ces expériences la conclusion que l'influence de l'acide carbonique dégagée par la réduction du sulfate de soude est insuffisante pour déterminer la réaction totale, et qu'il faut que l'acide carbonique des gaz du foyer vienne s'y ajouter.

En résumé, la théorie déduite par M. Kolb de ses essais peut se traduire par les trois équations suivantes :

Réduction du sulfate de soude	$NaO,SO^3 + 2C = NaS + 2CO^2$
Décomposition du carbonate de chaux	$CaO,CO^2 + 2C = CaO + 2CO$
Réaction réciproque des deux produits de décomposition	$NaS + CaO + CO^2$ (en excès) $= NaO,CO^2 + CaS$.

Il faut donc théoriquement beaucoup moins de craie et de charbon que ne le comportaient les dosages de Leblanc. Mais dans la pratique les excès de réactifs employés sont avantageux.

L'excès de craie permet de suppléer à l'imperfection du brassage en multipliant les surfaces de contact de la chaux avec le sulfure de sodium en fusion. En déga-

geant beaucoup d'oxyde de carbone elle rend la masse poreuse et facilite la dissolution; enfin la chaux en excès s'oppose à la formation de polysulfure de calcium, et elle diminue la solubilité du sulfure double de fer et de sodium. La causticité des lessives produite par l'excès de chaux retarde la décomposition du sulfure de calcium par le carbonate de soude.

. La question du degré de température nécessaire à la bonne marche de l'opération a été également élucidée par M. Kolb, mais nous avons déjà indiqué ses conclusions, page 564; nous n'y reviendrons donc que rapidement. Rappelons seulement que le point le plus convenable correspond à la fusion de l'argent.

Une température trop basse ne détermine qu'une décomposition incomplète du sulfate de soude et du calcaire, la soude est friable et riche en sulfate.

Une température trop élevée détermine la décomposition du carbonate de soude par le charbon, il se produit de la soude anhydre et même du sodium, tandis qu'il se dégage de l'oxyde de carbone :

$$NaO, CO^2 + C = NaO + 2CO.$$

Un trop long séjour de la matière dans le four commence par déterminer cette réaction, puis la soude anhydre réagissant sur le sulfure de calcium donne de la chaux caustique, du sulfure de sodium :

$$NaO + CaS = NaS + CaO$$

cette chaux caustique réagit, pendant le lessivage, sur le carbonate de soude et sa présence se traduit par de la soude caustique :

$$CaO + NaO, CO^2 + Aq = Aq + CaO, CO^2 + NaO.$$

Le tableau de la page 564 montre la progression de ce phénomène.

On voit qu'une des principales difficultés de la méthode Leblanc consiste à bien maintenir le mélange à la température convenable, aussi reste-t-on beaucoup audessous du rendement théorique (76 de carbonate de soude pour 100 de sulfate pur). On ne dépasse généralement pas 60 à 62 pour 100.

L'apparition de jets de flammes sortant de la masse pâteuse à la fin de l'opération s'explique dans la théorie de M. Kolb par la réaction du charbon sur le carbonate de soude produisant de l'oxyde de carbone.

Objections et théorie de M. Scheurer-Kestner. — M. Scheurer-Kestner a réfuté les deux principaux arguments sur lesquels repose la théorie de M. Kolb.

La possibilité de la préparation de la soude, en se servant de chaux et non de calcaire, ne s'oppose pas, d'après ce savant industriel, à ce qu'on admette qu'il y a double décomposition entre le sulfure de sodium et le carbonate de chaux.

En effet, lorsqu'on charge le mélange dans le four à soude, il se produit un abaissement notable de température, et la chaux se trouve exposée à l'action d'un courant chargé d'acide carbonique provenant de la combustion de la houille dans le foyer, et d'une partie de la houille du mélange. Or on sait, d'après les expériences de M. Debray, que la chaux absorbe l'acide carbonique au rouge sombre. Il se peut donc parfaitement que toute la chaux soit carbonatée lorsque la température redevient assez élevée pour que la décomposition du sulfate de soude commence. On se trouverait dès lors dans les conditions du mélange ordinaire.

En second lieu, on peut parfaitement préparer de très bonne soude brute sans emprunter de l'acide carbonique aux gaz du foyer. L'insuccès de M. Kolb et de M. Unger, lorsqu'ils essayèrent de fabriquer la soude dans des creusets fermés, tient à ce qu'il faut pour réussir éviter l'emploi d'un excès de charbon. Comme on ne peut brasser la matière, il faut n'introduire dans le mélange que les quantités de charbon strictement nécessaires (17 pour 100 de sulfate). L'excès de charbon forme un obstacle physique en s'opposant au contact intime du calcaire avec le sulfure de sodium fondu qu'il retient par imbibition.

Pour éviter toute erreur, M. Scheurer-Kestner renfermait le mélange dans des creusets de porcelaine, qu'il plongeait dans de la soude brute fondue au moment où on l'extrayait du four. Les creusets y restaient jusqu'à refroidissement complet, ils étaient donc pendant toute l'opération absolument à l'abri du contact de l'air et de tout gaz extérieur. On était, d'autre part, assuré d'opérer à la température strictement convenable.

Lorsque la soude brute était refroidie on trouvait, en brisant les pains, que le contenu du creuset était formé d'une substance poreuse présentant l'aspect de la soude brute ordinaire. Traitée par l'eau, la matière donnait jusqu'à 92 pour 100 du rendement théorique en carbonate de soude. Le sel de soude était exempt de soude caustique, preuve que le carbonate de chaux n'avait pas été réduit préalablement.

D'ailleurs, si l'on chauffe simultanément de la même façon, c'est-à-dire par immersion dans un bain de soude brute en fusion, trois creusets contenant l'un le mélange précédent pour soude, le second un mélange de calcaire et de charbon, le troisième du calcaire seul, on trouve que le premier creuset renferme de la soude brute, et que le contenu des deux autres n'est pas modifié. Il en résulte que le carbonate de chaux n'est pas décomposé par le charbon à la température où se fait la soude.

Si l'on opère avec un mélange de sulfure de sodium et de carbonate de chaux, on obtient encore du carbonate de soude, donc l'acide carbonique provenant d'une source extérieure, libre ou dégagé par la réduction du sulfate de soude n'a aucun rôle à jouer contrairement à ce que supposait M. Kolb.

Si l'on remplace, même dans les creusets, le calcaire par la chaux, on obtient encore de bonne soude brute, un sel de soude parfaitement neutre, fournissant jusqu'à 94 pour 100 du rendement théorique. On peut également ajouter de la chaux au calcaire et arriver au même résultat. Cela provient de ce que l'acide carbonique dégagé par la réduction du sulfate de soude se porte d'abord sur la chaux, et que c'est en définitive toujours du carbonate de chaux qui réagit sur le sulfure de sodium, aussi bien quand on est parti de chaux caustique ou hydratée que lorsqu'on a mis comme d'habitude du calcaire. Ce résultat avait été déjà indiqué par M. Kolb, mais avait conduit ce chimiste à d'autres conclusions.

Se basant sur ces données très concluantes, M. Scheurer-Kestner rend compte, comme il suit, de la formation de la soude brute.

Le mélange étant étalé sur la sole du four, la partie supérieure se réduit d'abord et la réaction est déjà assez avancée lorsqu'on procède au premier brassage. La chaux caustique qui avait pu se former au début de l'opération étant amenée au contact de l'atmosphère du four se carbonate, et le sulfure de sodium pénétrant le carbonate de chaux s'y décompose. Lorsqu'à la suite des derniers brassages tout le

sulfate est décomposé et que le dégagement d'acide carbonique se modère, la température de la masse s'élève et alors seulement le calcaire en excès réagit sur le charbon pour donner de l'oxyde de carbone. On voit apparaître à ce moment les flammèches d'oxyde de carbone qui indiquent la fin de l'opération. Ce dégagement gazeux produit dans une masse pâteuse lui donne une porosité favorable.

Si les conclusions de M. Scheurer-Kestner sont exactes, on ne doit trouver que peu d'oxyde de carbone et seulement à la fin de la réaction : c'est ce que confirment les expériences de M. Fischer.

Le tableau suivant donne le résultat d'un essai fait à l'usine de *Egestorff's Salzwerke*, à Hanovre. La charge du four est formée d'un mélange de 150 kilogrammes de sulfate, 160 kilogrammes de calcaire et 60 kilogrammes de charbon à 9 pour 100 de cendres. Chaque cuite fournit 240 kilogrammes de soude brute. On brûle par opération en moyenne 90 kilogrammes de charbon sur une grille à gradins. La température fut mesurée avec le pyromètre électrique de Siemens :

Heure de la prise d'essai	Acide carbonique.	Oxyde de carbone.	Oxygène.	Azote.	Température.	OBSERVATIONS.
9h 10m	16,9	»	5,1	78,0	»	Immédiatement avant d'abattre la soude.
9 30	9,3	»	12,6	78,1	»	5 minutes après une nouvelle charge. La porte du foyer étant ouverte.
9 40	14,5	»	6,9	78,6	»	La porte étant close.
9 50	14,7	»	6,9	78,4	»	
10 3	17,6	»	5,7	76,7	»	Le brassage avait eu lieu à 9 h. 53 m. et 10 h.
10 12	16,7	»	5,7	77,6	»	
10 25	14,3	»	7,3	78,4	»	Immédiatement avant d'abattre.
10 45	»	»	»	»	713	On avait chargé le four à 10 h. 33 min.
10 55	15,7	»	5,3	79,0	»	
11 15	18,1	»	3,3	78,6	779	
11 30	»	»	»	»	874	
11 45	15,8	»	6,1	78,1	932	Environ 10 minutes après le brassage et peu de temps avant d'abattre.
12 28	13,1	»	9,0	77,9	»	10 minutes après une nouvelle charge.
12 36	15,3	»	5,8	78,9	»	
12 55	11,3	»	11,0	77,7	»	
1 10	14,3	0,2	7,6	77,9	»	Immédiatement après le tisonnage du foyer.
1 30	15,5	»	6,9	77,6	»	10 minutes après le brassage.
1 36	13,6	»	8,3	78,1	»	
1 45	8,3	»	12,5	79,2	»	Le four étant vide.
2 »	14,8	»	6,2	79,0	»	Le four fraîchement chargé.

D'après ces essais, on ne trouverait que très rarement de l'oxyde de carbone, mais il est à remarquer que l'atmosphère du four contenait toujours un excès d'oxygène.

M. Mactear ayant publié en 1878 des recherches sur le rôle du charbon d'après lesquelles la réduction du sulfate de soude doit donner lieu à un dégagement d'oxyde de carbone[1], M. Fischer reprit de nouvelles études sur la question.

(1). D'après M. Mactear la réaction d'un mélange de sulfate de soude avec un excès de charbon traduit au rouge sombre par l'équation :

En septembre 1879, il fit l'analyse des gaz dégagés du four qu'il avait déjà étudié. La composition du mélange était la même, seulement le charbon brûlé sur la grille en gradins était de bonne houille de Westphalie (Hybernia) ; on ne consommait plus sur la grille que 42 kilogrammes de houille par cuite.

Heure de la prise d'essai.	Acide carbonique.	Oxyde de carbone.	Oxygène.	Azote.	OBSERVATIONS.
4h 20m	21,5	»	2,7	75,8	Peu de temps après une nouvelle charge.
25	22,5	»	3,4	74,1	
30	22,6	»	4,1	73,3	
37	23,1	»	3,5	73,4	
43	21,6	»	3,9	74,5	
50	28,6	»	2,1	69,3	Immédiatement après le brassage.
7	17,8	»	8,6	73,6	Pendant le brassage par la porte ouverte.
5 3	21,3	»	2,7	76,0	
9	20,8	»	3,3	75,9	Au moment de l'abattage.

A la même époque, M. Fischer eut l'occasion de faire les mêmes recherches dans une des principales usines du Rhin. On faisait en 24 heures, 24 à 30 fusions. On traitait chaque fois 200 kilogrammes de sulfate, 200 de calcaire et 80 kilogrammes de charbon : et l'on brûlait sur une grille plate 130 kilogrammes de houille. La chaleur perdue du four était utilisée sous un appareil de Thelen pour concentrer les lessives, ce qui eût demandé sans cela un emploi direct de 50 kilogrammes de charbon pour 100 kilogrammes de soude obtenue.

Heure de la prise d'essai.	Acide carbonique.	Oxyde de carbone.	Oxygène.	Azote.	OBSERVATIONS.
10h 20m	18,6	»	2,8	78,6	Aussitôt après le tisonnage.
30	22,7	»	2,9	74,4	Pendant le brassage de la soude fondue.
45	17,3	»	5,0	77,7	Environ 5 minutes après l'apport de la nouvelle charge.
50	18,2	»	4,4	77,4	
11 »	20,1	»	5,0	74,9	
5	20,2	»	5,1	74,7	Pendant le brassage du mélange.
10	21,8	»	4,4	73,8	
15	21,9	»	5,7	72,4	
20	11,0	»	11,4	77,6	Id.
25.	16,8	»	9,9	73,3	Id.
30	14,8	»	9,7	75,5	Id.
35	16,9	»	8,5	74,6	Id.
40	20,4	»	4,8	74,8	
12 »	18,2	»	5,2	76,6	Après la nouvelle charge.
5	17,7	»	8,3	74,0	Le tirage étant un peu augmenté.
10	20,1	»	5,5	74,4	

$$3NaO,SO^3 + 6C = NaO,CO^2 + NaS + NaS^2 + 4CO^2 + CO$$

et au-dessus du rouge par l'équation :

$$NaO,SO^3 + 4C = NaS + 4\,CO.$$

On ne trouvait pas d'oxyde de carbone. Il ne pouvait donc s'en produire que de petites quantités qui eussent été brûlées par l'oxygène en excès traversant le four.

M. Fischer a fait également des essais en petit, pour étudier l'action du charbon sur le sulfate de soude. On n'employait que la quantité de charbon théoriquement nécessaire et on opérait dans une atmosphère d'azote :

Carbone sous forme de	Au rouge faible.			Entre le point de fusion de l'alluminium et celui de l'argent.			Au rouge très clair (température des fours à soude) entre le point de fusion de l'argent et celui du cuivre.					Au blanc soudant.		
Oxyde de carb.	»	1,62	2,05	0,79	0,14	1,29	2,01	1,47	10,75	11,71	8,49	9,59	0,60	0,40
Acide carbon.	18,16	52,67	74,66	85,70	82,96	86,52	82,25	88,09	79,21	75,89	74,90	85,06	79,23	86,34
Carb. de soude	4,08	9,25	2,47	2,91	1,96	»	7,54	2,05	»	8,28	6,41	»	»	»
Charbon.....	79,51	34,05	17,85	10,67	15,56	»	7,70	7,80	»	4,01	6,14	»	»	»

D'après cela, le produit de la réaction du charbon sur le sulfate de soude est de l'acide carbonique, et l'oxyde de carbone ne paraît être qu'un produit d'une réaction secondaire.

De l'ensemble de ces résultats et de ceux obtenus par M. Scheurer-Kestner, il résulte que la théorie seule de ce dernier résiste au contrôle de l'expérience. D'ailleurs, elle rend compte de tous les phénomènes observés dans la fusion du mélange pour soude brute.

Dans cette théorie, si l'on ne tient compte que des réactions principales, on peut traduire par les trois équations suivantes, les phénomènes qui se passent dans le four à soude :

Première phase $5\,NaO, SO^3 + 10\,C = 5\,NaS + 10\,CO^2$
Deuxième phase $5\,NaS + 5\,CaO, CO^2 = 5\,CaO, CO^2 + 5\,CaS$
Troisième phase $CaO, CO^2 + C = CaO + 2\,CO$

En d'autres termes : le *sulfate de soude est réduit par le charbon à une température peu élevée, et il se dégage uniquement de l'acide carbonique; le sulfure de sodium réagit sur le carbonate de chaux et il se forme du carbonate de soude et du sulfure de sodium insoluble dans la liqueur alcaline quand il a été produit par voie sèche : à la fin de la réaction, l'excès de charbon réagit sur l'excès de calcaire et il se dégage de l'oxyde de carbone.*

Il ne faut cependant pas conclure de là que les trois phases sont absolument distinctes : les deux premières réactions se produisent simultanément en des points différents du four ; aussi, si l'on prélève des échantillons de soude brute pendant la durée d'une opération, n'observe-t-on pas une progression croissante pour la proportion du carbonate de soude, décroissante pour le sulfure de sodium : il peut se faire que le sulfure de sodium et la soude caustique aillent en croissant à mesure que l'opération avance, par suite d'une réaction secondaire indiquée plus

haut : c'est ce que montrent les chiffres suivants empruntés à l'ouvrage de MM. Lunge et Naville :

	Pour 100 de matière sèche dans la lessive.			
	Sulfate de soude.	Sulfate de sodium.	Hydrate de soude.	Carbonate de soude.
45 minutes après l'enfournement.	87,21	0,64	»	2,90
60 — —	67,36	0,41	Traces.	19,91
75 — —	40,61	0,75	1,35	44,44
90 — —	44,20	0,93	3,15	39,18
100 — —	17,70	0,90	2,97	66,90
110 — —	9,12	1,47	12,54	68,14
120 (fin de l'opération).	7,33	1,88	17,10	67,24

LESSIVAGE DE LA SOUDE BRUTE

Action des dissolvants sur la soude brute.— La soude brute est presque insoluble dans l'alcool : elle ne lui cède qu'un peu de sulfure de sodium. Elle ne contient donc pas de soude caustique, et il n'y existe que des traces de sulfure de sodium.

Traitée par l'eau, elle lui cède tous ses éléments solubles. On trouve dans la dissolution du carbonate de soude, de la soude caustique, du sulfate de soude, du chlorure de sodium et du sulfure de sodium. L'eau n'agit donc pas seulement comme un dissolvant, elle détermine des réactions entre les divers éléments de la soude brute.

M. Kolb a étudié avec détail les conditions dans lesquelles se produisent ces réactions qui donnent naissance à la soude caustique et au sulfure de sodium, et a montré que la composition de la lessive varie entre des limites assez rapprochées avec la quantité d'eau employée, mais beaucoup suivant la température de l'eau et la durée de l'opération. On trouvera résumés dans le tableau suivant, les résultats principaux de son travail.

100 grammes de soude brute ont fourni :	Par une macération avec les volumes d'eau suivants :	Pendant 6 heures à			Pendant 24 heures à			Pendant 7 jours à		
		15°	40°	60°	15°	40°	60°	15°	40°	60°
$NaO.CO^2$ NaO NaS	350cc	» » »	» » »	» » »	34,7 5,7 Traces.	31,4 7,8 0,2	31.5 7,6 0,3	31,5 7,6 Traces.	25,8 9,5 2.2	26,4 7,2 3,7
$NaO.CO^2$ NaO NaS	500	38,5 3,3 0,2	37,4 3,9 0,3	31,5 6,8 0,7	38,6 3,3 0,3	35,4 5,1 0,4	26,8 6,7 4,7	37,0 4,2 0,3	34,2 5,7 0,4	25,5 6,6 5,9
$NaO.CO^2$ NaO NaS	1000	40,2 2,3 0,3	35,9 4,4 0,5	34,2 5,4 0,8	38,6 3,3 0.3	34,2 6,0 0,8	31,1 6,6 2,0	35,2 5,0 0,3	31,4 6,3 0,8	23,2 6,0 7,8
$NaO.CO^2$ NaO NaS	2000	38.2 3,3 0,2	36,1 4,7 0,5	37,9 3,3 0,6	37,6 3,8 0,4	34,7 5.9 0,5	33,1 6,2 1,0	34,5 5,3 0,5	31.5 6,5 1,5	19,5 6,5 10,2

Il résulte de là que la quantité d'eau n'influe pas sensiblement sur la causticité, mais que celle-ci augmente avec la température et la durée du traitement. Le taux

de sulfure de sodium croît avec la quantité d'eau employée, mais surtout avec la température et la durée de la digestion.

En maintenant à l'ébullition pendant 4 heures une solution de soude brute qui titrait 31°,5 de carbonate de soude, 8° de soude caustique, et 0°,5 de sulfure de sodium, M. Pelouze ne trouva plus à la fin de l'opération que 11°,5, pour le carbonate de soude, tandis que le sulfure de sodium correspondait à 20°.

La diminution du carbonate de soude coïncide non seulement avec la formation de la soude caustique, mais aussi avec celle du sulfure de sodium. Il ne paraît pas y avoir de relation entre ces deux phénomènes.

Pour se rendre compte de la formation du sulfure de sodium, M. Kolb a étudié l'action de l'eau sur le sulfure de calcium, soit seul, soit en présence de la chaux et du carbonate de soude.

Mélange d'un excès de sulfure de calcium avec un litre d'eau contenant	Quantités de sulfure de calcium dissoutes.					
	Après 48 heures aux températures de					Après deux heures d'ébullition.
	10°	15°	40°	60°	90°	
	gr. c.	gr. c.	gr. c.	gr. c.	gr. c.	gr. c.
»	0,15	0,23	0,30	0,48	0,53	0,27
5gr. NaCl	0,07	»	0,18	0,42	»	»
5gr. NaO,SO^3	0,18	»	0,43	0,92	»	»
3gr.15 à 80gr., NaO	Traces.	»	»	»	»	Traces.

Ainsi le chlorure de sodium paraît diminuer la solubilité, d'ailleurs assez faible du sulfure de calcium; le sulfate de soude l'augmenterait un peu. L'action de la soude pendant 2 heures à l'ébullition est presque nulle, mais si on prolonge l'action pendant 48 heures, on finit par trouver qu'il s'est formé du sulfure de sodium, en quantité d'autant plus forte que la liqueur était plus alcaline. Par contre, le sulfure de sodium n'est pas altéré par la chaux.

Mélange d'un excès de sulfure de calcium avec un litre d'eau contenant			Quantités pour 100 de carbonate de soude transformées en sulfure de sodium.			
NaO,CO^2.	NaO	aO.C	Après 6 heures à 15°	Après 48 h. à 15°	Après 48 h. à 60°	Après 2 heures d'ébullition.
gr.	gr.	gr.				
37	»	»	4,75	21,5	32,5	»
37	»	5	1,19	9,2	22,4	»
80	»	»	1,25	6,1	17,0	»
80	»	5	0,71	1,3	14,0	»
80	5	»	0,68	1,1	11,2	»
130	»	»	0,51	2,4	»	3,2
130	»	10	Traces.	0,9	»	3,1
285	»	»	0,20	1,8	4,8	»
285	5	»	Traces.	1,1	3,4	»
285	»	10	Traces.	0,9	3,1	»

Ainsi la concentration des liqueurs en carbonate de soude met un obstacle très net à la production du sulfure de sodium. La double décomposition entre le carbonate de soude et le sulfure de calcium

$$NaO, CO^2 + CaS = NaS + CaO, CO^2$$

est favorisée par la dilution des liqueurs, par la durée de la digestion et par la température.

La soude caustique donne de la stabilité au carbonate de soude; il en est de même pour la chaux, parce qu'elle détermine la production de soude caustique.

Toutes choses égales d'ailleurs, la composition de la lessive varie avec le mode de dissolution. Ainsi deux échantillons d'une même soude soumis l'un, à une immersion dans l'eau, l'autre à un lavage sur un filtre, ont donné deux dissolutions ayant le même titre alcamétrique, mais la première était plus caustique que la seconde (Pelouze).

Pendant le lessivage, il y a de l'eau fixée sur quelques-uns des éléments de la soude brute; en effet, Stohmann a trouvé par des expériences sur une grande échelle, en opérant sur 100 parties de soude brute :

Partie soluble dans l'eau	46,8	45,7	46,7	45,2	45,1	44,8
Partie insoluble dans l'eau	58,1	58,1	58,7	57,1	57,5	57,7
	104,9	103,8	105,4	102,3	102,4	102,5

INSTALLATION D'UN LESSIVAGE.

Généralités. — Dans la fabrication de la soude brute on doit se préoccuper de produire des blocs poreux de façon à faciliter l'opération du lessivage. A ce point de vue les fragments de charbon restant dans la masse présentent une certaine utilité. Nous avons vu que dans les fours tournants on caustifie une partie de la chaux pour qu'elle divise en s'hydratant les blocs qui, sans cette précaution, seraient trop compacts. Les morceaux doivent garder leur forme pendant le lessivage, et être assez résistants pour supporter la pression de ceux qui sont au-dessus. Après l'épuisement, chaque morceau doit former une masse qui se laisse facilement réduire en pâte sous la pression du doigt.

La soude cuite à trop haute température ou trop longtemps, restera trop compacte et se lessivera mal. Une bonne soude se laisse convenablement lessiver quand elle a été préalablement réduite en fragments d'un quinzaine de kilogr.

Nous avons vu (page 575) qu'on donne de la porosité à la soude brute en la laissant quelques jours à l'air, mais qu'un séjour prolongé altère sa qualité.

Au point de vue de l'économie de combustible, on doit chercher à obtenir des lessives aussi concentrées que possible. On y arrive par un traitement méthodique, qui permet en même temps d'épuiser presque complètement le résidu. Le liquide doit avoir une température de 35 à 40° en hiver, de 30 à 35 en été. Enfin le traitement doit être conduit rapidement.

Lorsqu'on laisse l'eau circuler lentement entre les morceaux de soude, ceux-ci

gardent leur forme et servent en quelque sorte de filtre, de sorte que la lessive sort facilement et est parfaitement claire.

Anciens lessivoirs. — Les premiers appareils de lessivage ne remplissaient que d'une façon imparfaite les conditions énoncées ci-dessus. Le plus ancien dispositif consistait en une série de cuves en tôle disposées en gradins (fig. 264). Plusieurs séries étaient accolées suivant l'importance de la fabrication.

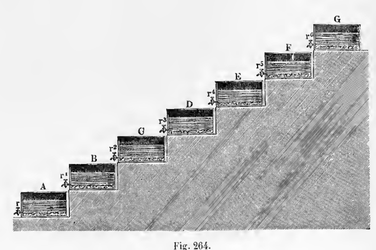


Fig. 264.

La soude, concassée sous des bocards et tamisée à un tamis fin, était placée dans les cuves les plus basses, et l'eau destinée à la dissolution arrivait par un tuyau à la cuve supérieure. Le mouvement des liquides se faisait par intermittence au moyen de robinets, l'eau descendant chaque fois d'un étage aux suivants et la soude à épuiser étant remontée à la pelle d'un étage à l'étage supérieur. Pour faciliter l'épuisement, on était obligé de brasser la matière pour la tenir en contact intime avec les liqueurs à enrichir.

On arrivait bien ainsi à un épuisement méthodique, mais l'état de la matière, la nécessité de la déplacer à la pelle, sa position défavorable au fond des bacs, l'obligation de brasser, la trop grande durée du traitement par l'eau, etc., se traduisaient par une grande dépense de main-d'œuvre, un épuisement incomplet, un degré faible des lessives, un défaut de limpidité, et par la production d'une quantité exagérée de sulfure de sodium.

Lessivoirs de Clément-Desormes. — L'appareil de Clément-Desormes (fig. 265) réalisa un progrès très sensible.

La matière au lieu d'être broyée finement et brassée dans les cuves fut au contraire déposée en assez gros morceaux dans des paniers en tôle perforée, contenant 25 à 50 kilogr. suspendus dans le sein du liquide. De cette façon à mesure que l'eau, en contact avec la soude se charge de matières dissoutes, elle descend au fond du bac et est remplacée par de l'eau moins chargée, jusqu'à ce que tout le

liquide ait la même densité. La dissolution est forcément plus rapide qu'avec l'autre méthode où la matière à dissoudre est en contact avec la couche la plus concen-

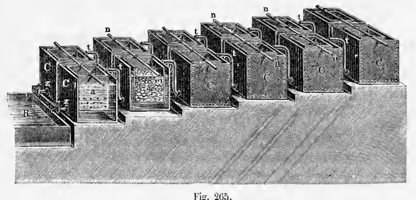


Fig. 265.

tréc. Le mouvement naturel de l'eau remplace avantageusement le brassage de la matière.

Chaque panier était muni de deux oreilles où passait un bâton n destiné à le maintenir à la hauteur voulue, et à le transporter d'une cuve à l'autre à mesure des progrès de l'épuisement.

Il y avait généralement 10 à 12 cuves de lessivage C disposées en étages, par séries de six.

Avec un lessivoir organisé comme celui de la fig. 265, l'eau arrive d'une façon continue dans les deux bassins de l'étage supérieur, déplace le liquide plus dense qui est accumulé dans le bas et le force à s'écouler par les tuyaux en Z t dans la partie supérieure des bassins du second étage, et ainsi de suite. — Le mouvement des paniers qui renferment la soude s'exécute en sens inverse : c'est-à-dire qu'on met d'abord la soude fraîche dans les cuves de l'étage inférieur, puis, au bout d'une demi-heure environ, on la fait remonter à l'étage suivant, de façon qu'elle arrive presque épuisée en contact avec l'eau pure dans le bassin supérieur. Le mouvement des paniers se fait assez simplement au moyen d'un treuil mobile courant au-dessus du lessivoir et dont les chaînes terminées par des crochets saisissent les barres de suspension.

Il faut compter sur 40 à 50 caisses pour une production journalière de 1000 kilogrammes de soude brute.

Le dispositif de Clément-Desormes constitue certainement un grand perfectionnement sur l'appareil précédent. Il ne réalise pourtant pas toutes les espérances qu'on avait conçues.

Il permit de réaliser plus rapidement la dissolution méthodique de la soude brute, d'arriver à un épuisement plus complet des résidus et d'obtenir une solution plus concentrée. Par contre il demandait encore beaucoup de main-d'œuvre pour le mouvement des paniers. Son plus grave inconvénient était qu'à chaque transvasement la soude n'étant plus soutenue par le liquide arrivait forcément à se tasser et à produire un dépôt boueux qui tombait en partie dans les cuves et souillait les

liquides en même temps qu'il pouvait boucher les trous des paniers. Aussi cet appareil est à peu près complètement abandonné. Dans les quelques usines où on s'en sert encore on cherche à éviter le tassement en diminuant les proportions de calcaire et de chaux, de façon à obtenir un produit plus consistant.

Appareil de Shanks. — Cet appareil dont l'invention appartiendrait, paraît-il, à M. le professeur Buff, et qui aurait été introduit en Angleterre par M. Dunlop, se généralisa après qu'il eut été installé avec succès par M. Shanks dans sa soudière de St-Hélens. On y retrouve le traitement méthodique et l'idée première du dispositif de Clément-Desormes, mais il présente le grand avantage que la soude n'y subit aucun déplacement du commencement à la fin du lessivage, et conserve par suite sa porosité.

L'épuisement est donc plus rapide et la soude joue, en quelque sorte, le rôle de filtre, de sorte que les liqueurs sont parfaitement claires.

Cet heureux résultat tient à ce que la soude brute reste constamment immergée, et est par suite soutenue en partie par la pression hydrostatique du liquide. La porosité de la matière permet de réduire à 4 ou 6 au plus le nombre des cuves. L'épuisement méthodique repose uniquement sur le mouvement des liquides produit simplement par voie de déplacement.

L'appareil de Shanks représenté fig. 266-267 consiste en 4 cuves en tôle de fer épaisse de 8 à 10^{mm} renforcée par des cornières ou des rails. Chaque cuve est carrée et a d'habitude de $3^{m},50$ à 4 mètres de côté sur $1^{m},80$ à 2 mètres de hauteur. On compte généralement sur une capacité totale de 5 mètres cubes pour lessiver 1 tonne de soude brute par jour.

Le fond de chaque cuve peut être horizontal, on lui donne souvent deux pentes aboutissant à une gouttière centrale pour faciliter l'écoulement des liquides. Une grille horizontale en tôle perforée de 10^{mm} d'épaisseur repose sur des cornières et sur des fers à T dont la hauteur moyenne est de 8 à 10 centimètres. Les trous ont 6 à 8^{mm} de diamètre et sont distants de 7,5 à 10 centimètres. Quelquefois cette grille est supprimée, et il n'y en a que sur les gouttières. Chaque feuille de la grille doit être assez légère pour qu'un homme puisse la manier. C'est sur le faux fond formé par cette grille qu'on dispose, par couches régulières, la soude réduite en fragments de la grosseur du poing. On s'arrête à $0^{m},40$ ou $0^{m},50$ du bord.

Les liquides de chaque compartiment déplacés par un afflux d'eau ordinaire ou de lessive faible s'échappent par des tubes verticaux *a* et *b* en fonte de 10 centimètres de diamètre en bas, de 12,5 en haut, qui pénètrent jusque dans les gouttières du faux fond. Chaque compartiment possède deux de ces tuyaux, l'un pour les communications d'un compartiment à l'autre, l'autre pour la sortie des liquides concentrés. Au moyen des soupapes coniques *c* (fig. 268), on peut interrompre la communication dans chaque tuyau. La tubulure des tuyaux de sortie est en communication par un caoutchouc ou une articulation avec un petit tube *d* qui, une fois abaissé dirige la lessive dans la rigole de sortie. En relevant ce tube on arrête l'écoulement sur les tubes de sortie, la soupape *c* ne sert qu'en cas de nettoyage des tubulures et des tubes *d* qu'on a souvent l'habitude de vider quand ils ne servent plus pour qu'ils ne soient pas obstrués de cristaux. Enfin un tube *e* faisant le tour de la série fait communiquer quand on en a besoin le 1er et le 4e bassin.

Fig. 267.

A BROISE & COURTIER

Fig. 269

58

Chaque bassin est pourvu d'un robinet de vidange f servant aux nettoyages.

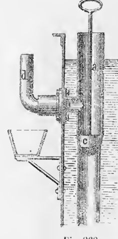


Fig. 268.

Un tube g courant le long de la série amène l'eau fraîche à chaque bassin par des branchements k à robinet.

Quand l'appareil est en route, la liqueur de chaque cuve dissolvant les sels de la soude brute, il se forme des liquides de densités différentes : les plus denses gagnent le fond, déplaçant les plus légers qui gagnent la surface : en descendant à travers la soude les filets liquides se renforcent d'une façon continue; quand elle a atteint un certain degré, variable avec la richesse de la soude qu'elle touche, la dissolution reste stationnaire dans le faux fond.

Si l'on verse de l'eau dans le bassin contenant la soude épuisée, cette eau se maintiendra à la couche supérieure et, arrivée à un certain niveau, chassera donc par déplacement les couches du fond qui arriveront dans le 2e bassin ; le même phénomènes se passera dans celui-ci et ainsi de suite.

Les liquides n'occuperont pas le même niveau dans les différents bassins puisqu'ils auront des densités différentes. Supposons que le premier bassin ne contienne que de l'eau pure, la soude étant épuisée, et que le dernier contienne de la lessive de densité 1,25, la hauteur du liquide dans le premier étant par exemple $1^{m},50$, la hauteur x dans le dernier sera $x = \frac{1,50}{1,25} = 1^{m},20$, soit une différence de $0^{m},30$ entre les niveaux extrêmes : pour qu'il y ait écoulement, il faudra que le tube de sortie du dernier bassin soit de quelques centimètres plus bas. On devra donc mettre les tubes de sortie à $0^{m},40$ environ en dessous du niveau où l'on veut tenir l'eau dans la cuve épuisée. Les communications seront forcément au même niveau, puisque chaque cuve doit devenir à son tour la cuve d'entrée et celle de sortie.

Appelons A, B, C, D les 4 cuves d'un appareil Shanks. On vient de vider la cuve C. Après un nettoyage complet, le faux fond étant remis en place est recouvert d'une couche de mâchefer de 75 millimètres d'épaisseur environ, de grosseur décroissante, de façon à obtenir une couche à surface bien plane, puis on la remplit avec la soude en morceaux jusqu'au niveau du tube d'écoulement.

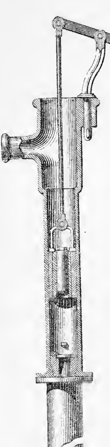
Les cuves D, A, B renferment des matières ayant subi respectivement trois, deux, et un lavage.

La cuve D ne reçoit que de l'eau pure par le robinet k. Le tuyau de sortie est fermé. L'eau qui arrive fait passer la lessive faible de D en A, celle de A en B, celle de B en C sur la soude neuve. Cela fait, on arrête quelque temps l'écoulement pour que la lessive ait le temps d'arriver en degré en C.

A ce moment la soude en D doit être complètement épuisée, et le liquide qui s'en écoule ne plus marquer que 1/4 à 1/2 degré. On ouvre alors le robinet de vidange et on envoie l'eau par une pompe sur la cuve A. Souvent même on perd cette eau qui n'a que peu de valeur et qui contient plus de sulfure que de carbonate de soude, ainsi que le montre l'analyse suivante de M. Davis :

	Grammes par litre.
Hydrate de soude	2,640
Carbonate de soude	1,060
Sulfure de sodium	2,690
Hyposulfite de soude	0,554
Sulfate de soude	0,284
Chlorure de sodium	6,780
Silicate de soude	0,100
Aluminate de soude	0,108
	14,216

On vide alors la cuve D, on y met de la soude neuve, on ferme le tuyau de communication D, A, et l'on fait arriver l'eau pure en A. Le travail recommence dès lors de la même façon. Si l'on travaille avec 5 ou 6 cuves, dont 4 ou 5 en marche et une au nettoyage, l'arrivée d'eau est continue et non intermittente, ce qui est préférable.


Fig. 269.

La lessive forte marque de 20 à 28° B. On ne doit pas dépasser 32° B pour avoir de beau sel de soude.

Il faut attacher une grande importance à ce que la température des lessives ne dépasse jamais 45° C. Le mieux est même de ne pas dépasser 35 à 40°.

Deux bons ouvriers, un de jour et un de nuit, suffisent pour une batterie de lessivoirs.

Les lessives doivent être claires, d'une couleur jaune pâle.

Les résidus doivent être à grains réguliers, friables : s'il reste des morceaux durs, l'épuisement n'est pas satisfaisant.

Clarification des lessives. — La lessive qui sort du lessivoir est toujours plus ou moins troublée par des particules solides.

Avant donc d'être envoyée à la concentration, on la fait séjourner dans de grands bassins de clarification, maintenus à une température de 40° pour éviter qu'une partie des sels dissous vienne à se séparer par cristallisation. On utilise pour chauffer ces bassins les chaleurs perdues de la concentration.

Ces bassins sont élevés au-dessus des fours ou des chaudières d'évaporation, de façon à ce qu'on ne soit pas obligé de pomper les lessives claires, ce qui pourrait les troubler. Il faut donc élever les liquides du lessivage. La pompe en fer et fonte représentée figure 269 convient à cet usage.

Composition des lessives brutes. — La lessive brute à la sortie des réservoirs

de clarification est jaune pâle. Elle contient environ 25 pour 100 de sels. Le carbonate de soude forme à peu près les 4/6 du résidu salin total laissé par leur évaporation : la soude caustique peut atteindre jusqu'à 1/6 : le reste est constitué par un grand nombre de substances parmi lesquelles dominent le sulfate de soude, le sulfure de sodium, les sulfites et hyposulfites de soude, le chlorure de sodium, le sulfure de fer, le ferrocyanure de sodium, les silicates et aluminates de chaux etc.

Voici quelques analyses de résidus salins de lessives industrielles.

	Usines anglaises.				Usines françaises.			Usine de Matthes et Weber.
	Davis.		Brown.					Mohr.
Carbonate de soude......	68,97	65,96	68,91	65,51	68,19	66,66	70,95	71,25
Hydrate de soude........	14,75	17,02	14,43	16,07	17,99	22,22	19,50	24,50
Chlorure de sodium.....	6,45	7,56	3,97	3,86	3,16	3,05	3,25	1,85
Sulfure de sodium.......	1,47	1,23	1,31	1,54	1,95	0,46	0,77	0,25
Sulfite de soude	0,43	0,32	2,23	2,15	»	»	0,68 (sulfite et hyposulfite)	0,40
Hyposulfite de soude	0,52	0,57	Traces	Traces.	0,03	0,38		0,37
Sulfate de soude........	4,18	4,60	7,02	7,81	6,88	6,66	4,91	»
Ferrocyanure de sodium..	0,044	0,135	»	»	»	»	0,008	0,09
Sulfocyanure de sodium..	0,069	0,063	»	»	»	»	»	»
Aluminate de soude.....	1,11	1,36	1,05	0,80	»	»	»	»
Silicate de soude........	1,96	1,22	1,02	1,23	»	»	»	»
Alumine..............	»	»	»	»	»	»	0,032	1,51
Silice............. ...	»	»	»	»	»	»	0,015	0,17
Phosphate et fluorure...	Traces.	Traces.	»	»		»	»	»
Sulfure de fer dissous...	0,024	0,013	»	»	»	»	0,060	Traces.
Insoluble dans les acides..	»	»	0,81	0,97	»	»	»	»
Non doré.............	»	»	»	»	1,80	0,57	»	»
Total......	99,777	100,051	100,73	99,92	100,00	100,00	100,00	100,07
Un litre de lessive contenait	gr. 303,742	gr. 309,757			gr. 228,40	gr. 360,20	gr. 281,36	

Voici, d'après Jurisch, la composition de la lessive de soude des fours tournants de James Muspratt and Sons à Widness pendant les quatre mois de décembre 1879, janvier, février, mars 1880. (La soude brute avait sensiblement la même composition que celle d'avril 1876 donnée p. 573.)

	Grammes par litre.		
	Moyenne.	Maximum.	Minimum.
Soude totale (NaO)	187,980	208,920	168,950
NaO sous forme de NaO,CO^2	147,930	161,180	131,750
NaO sous forme de NaO,HO	40,050	47,740	37,200
Carbonate de soude	252,910	275,560	225,250
Hydrate de soude	51,680	61,600	48,000
Chlorure de sodium	10,682	15,503	6,274
Sulfate de soude	2,793	3,755	1,944
Sulfite de soude	0,291	0,543	0,150
Hyposulfite de soude	1,327	2,080	0,980
Sulfure de sodium	4,149	5,045	2,925
Sulfate de soude total calculé	13,061	14,651	10,677
— — trouvé	13,117	15,549	10 496
Ferrocyanure de sodium	0,768	1,050	0,510
Silice, alumine, sesquioxyde de fer	4,656	5,650	3,850

Ou bien en rapportant ces chiffres à 100 de NaO comme carbonate et hydrate de soude.

	Moyenne.	Maximum.	Minimum.
NaO sous forme d'hydrate	21,310	24,840	18,750
Chlorure de sodium	5,700	8,118	3,163
Sulfate de soude	1,470	1,954	1.018
Sulfite de soude	0,154	0,279	0,079
Hyposulfite de soude	0,706	0,049	0,517
Sulfure de sodium	2,215	2,711	1,567
Sulfate total calculé	6,957	7,975	5,721
— trouvé	6,991	8,360	5,624
Ferrocyanure de sodium	0,409	0,555	0,292
Silice, alumine, Sesquioxyde de fer	2,477	2,968	2,154

On voit que le fer se présente sous la forme de sulfure de fer dissous et de ferrocyanure. Ce corps est très nuisible. Il donne fréquemment une coloration jaune aux sels calcinés, et empêche d'obtenir directement des cristaux de soude incolores.

Rappelons que d'après M. Péchiney les soudes brutes préparées par son procédé ne doivent pas contenir de ferrocyanure, et qu'en appliquant le procédé Péchiney-Weldon on ne devrait avoir ni ferrocyanure ni sulfure. En réalité, il en reste, mais moins que dans les soudes brutes obtenues par l'ancienne méthode.

Nous donnons ci-dessous la composition moyenne de 20 échantillons journaliers des lessives de l'usine de Runkorn Soap and Alkali Company (à Runkorn) provenant de soude brute produite au four tournant par le procédé Péchiney en septembre 1879, et nous mettons à côté pour comparer la moyenne de 16 échantillons

journaliers de lessives de soude fabriquée au four à réverbère en mars 1880 et des échantillons de janvier 1880 de lessives de soude fabriquée au four tournant par le procédé Mactear chez Muspratt.

	Grammes pour 100 grammes de soude NaO alcaline (carbonate et hydrate).				
	Muspratt and Sons.	Runcorn soap and alkali Company.			Muspratt and Sons.
	Procédé Mactear au four tournant. Janv. 1880.	Procédé Péchiney au four tournant. Septembre 1879.			Four à reverbère Mars 1880.
		Maximum	Moyenne.	Minimum	
NaO sous forme d'hydrate de soude	21,290	15,160	13,320	8,500	33,570
Chlorure de sodium	3,930	»	»	»	7,279
Sulfate de soude	1,720	5,400	4,142	2,800	6,042
Sulfite de soude	0,164	»	»	»	0,383
Hyposulfite de soude	0,666	1,650	1,486	1,200	1,081
Sulfure de sodium	2,053	1,820	1,435	0,936	1,359
Sulfate total calculé	6,845	10,600	9,457	7,830	10,890
— trouvé	6,775	10,550	9,277	7,980	10,870
Ferrocyanure de sodium	0,358	0,348	0,216	0,174	0,150
Silice, alumine, sesquioxyde de fer	2,378	»	»	»	2,730
Les mélanges employés étaient :					
Sulfate	100		87,8		100
Calcaire	76		64,4		102,1
Charbon	38		34,8		52,1
Chaux Mactear	8,5		»		»
Sulfate Péchiney	»		12,2		»
Calcaire Weldon	»		7,5		»
Escarbilles	10		»		»

A Runcorn, on a trouvé comme moyenne de 26 analyses de lessives de soude obtenues par la soude brute fabriquée au four tournant par le procédé Pechiney Weldon, du 15 avril au 15 mai 1880 :

	Par 100 grammes de soude NaO alcaline (carbonate et hydrate).		
	Moyenne.	Maximum.	Minimum.
NaO sous forme d'hydrate	19,03	21,50	15,25
Sulfure de sodium	2,17	2,96	1,94
Hyposulfite de soude	1,03	1,31	0,87
Sulfate de soude	3,63	4,50	3.17
Sulfate total calculé	9,43	10,76	8.04
— trouvé	9,44	10,80	8,56
Ferrocyanure de sodium	0,225	0.28	0,18

Le mélange employé était :

Sulfate.	100
Calcaire.	74,42
Charbon.	41,86
Sulfate final.	11,63
Calcaire Weldon.	6,98

Ainsi, le procédé Péchiney donne des résultats intermédiaires entre ceux du four tournant ordinaire et ceux du four à réverbère. Son principal avantage paraît consister dans l'uniformité du taux de sulfate et de cyanure. Mais on voit que dans un four à réverbère on peut arriver à avoir aussi peu de ferrocyanure.

Divers procédés ont été proposés pour éliminer le fer des lessives de soude.

PURIFICATION DES LESSIVES.

Élimination du sulfure de fer. — Le sulfure de fer n'existe en dissolution qu'à la faveur du sulfure de sodium avec lequel il forme une combinaison $2Fe^2S^3$,NaS (Stromeyer) ou Fe^4S^3+NaS. (Kopp). Il y a donc d'autant plus de sulfure de fer que la soude est plus sulfureuse.

Ce sulfure double est insoluble, mais traverse tous les filtres, il colore les lessives en vert plus ou moins foncé. Il peut rester en suspension des semaines entières dans les liqueurs concentrées et chaudes. On peut faciliter le dépôt par l'addition de sels ammoniacaux, de sulfate de soude ou de sel marin.

Si l'on ajoute dans les lessives un oxyde ou un sel métallique précipitant le sulfure de sodium, le sulfure de fer est entraîné en même temps.

Désulfuration par l'oxyde de zinc. — C'est ainsi que M. Scheurer-Kestner désulfure les lessives avec l'hydrate de zinc précipité par la chaux d'une dissolution de chlorure de zinc. Lorsqu'un échantillon de la liqueur ne noircit plus le plombite de soude, on laisse déposer le précipité, on lave le sulfure de zinc produit, on le décompose par l'acide chlorhydrique, et le chlorure de zinc traité par la chaux régénère l'hydrate d'oxyde de zinc pour une nouvelle opération.

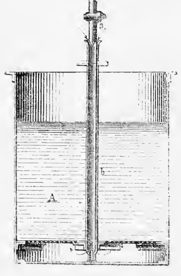


Fig. 270.

Désulfuration par oxydation. — Un autre procédé consiste à se débarrasser du sulfure de sodium par oxydation, la figure 270 représente un appareil imaginé par M. Hargreaves pour oxyder les lessives étendues par injection d'air. L'oxydation à froid est lente, mais elle s'accélère lorsque la tem-

pérature est portée à 60° ou 75°. Un jet de vapeur amené par le tuyau *a* entraîne de l'air dans le tuyau *b* avec une pression suffisante pour refouler le liquide contenu dans le réservoir A. L'air divisé par les trous du faux fond traverse la lessive et l'échauffe. La cornière portant le faux fond est discontinué pour faciliter le mouvement du liquide. L'oxydation par l'air seul est très lente.

La Compagnie de Saint-Gobain avait breveté en 1875 un procédé reposant sur l'emploi des oxydes supérieurs du manganèse dans le même but.

Procédé Pauli. — M. Pauli a breveté en 1879 un procédé basé sur la combinaison de ces deux moyens. Une petite quantité d'un sel de manganèse est ajoutée à la lessive (un gramme de chlorure par litre de lessive) puis on injecte de l'air. Le protoxyde de manganèse s'oxyde, mais le sesquioxyde formé cède son oxygène au sulfure et se réduit. Le précipité de protoxyde reste presque absolument blanc tant qu'il existe des sulfures ; après leur oxydation il devient brun, puis noir. Il suffit donc d'une petite quantité de manganèse, puisque ce corps ne sert que de véhicule à l'oxygène. La température la plus convenable est celle de 75°. Le sulfure de sodium passe d'abord à l'état d'hyposulfite, puis s'oxyde jusqu'à se transformer en sulfate. L'oxydation est très rapide ; dans un vase de 30 mètres cubes, l'opération dure de 3 à 8 heures. Le même manganèse peut servir au traitement de quantités énormes de lessives. On ne le remplace que quand il devient trop impur.

Le procédé Pauli a donné les résultats suivants à l'usine J. Muspratt de Widness (3 décembre 1879) : on employa 1200 litres de boue Weldon, qui arrivait dans l'oxydeur jusqu'au niveau du souffleur. On ajouta ensuite 5800 litres de lessives rouges. La boue Weldon contenait 70^{gr},57 de bioxyde de manganèse par litre, le degré d'oxydation était 71,1 pour 100.

La marche de l'oxydation est indiquée dans le tableau suivant :

	GRAMMES PAR LITRE		GRAMMES DE NaS
	NaO alcalin.	NaS.	pour 100 de NaO alcalin.
Début.	168,02	9,360	5,570
Après 0^{h}30^m	141,34	0,936	0,662
— 1	138,88	0,273	0,197
— 1,30	134,85	traces.	traces.
— 2	130,20	traces.	traces.
— 2,30	129,88	0	0

La densité qui était 1,280 n'était plus que 1,220. La température s'était élevée à 65° après une heure de soufflage.

L'opération terminée, on lava le précipité et l'on versa de nouveau 5800 litres de lessives rouges ayant pour densité 1,290. L'oxydation suivit la marche suivante :

	GRAMMES PAR LITRE			POUR 100 GR. DE NaO	
	NaO alcalin.	NaS.	SiO^2.Al^2O^3, etc.	NaS.	SiO^2, Al^2O^3, etc.
Début.	185,69	10,45	6,72	5,630	3,62
Après 2^h	166,47	0,61	»	0,365	»
— $2^h,30^m$	127,41	0	»	0	»
— 3^h	124,00	0	2,56	0	2,07

La même lessive rouge fut traitée simplement par l'air, sans addition de boue Weldon : on employa 7000 litres.

	GRAMMES PAR LITRE			POUR 100 GR. DE NaO	
	NaO alcalin.	NaS.	SiO^2,Al^2O^3, etc.	NaS.	SiO^2, Al^2O^3, etc.
Début.	185,69	10,450	6,72	5,630	3,62
Après 6^h	155,45	2,145	»	1,400	»
— $14^h,30^m$	144,46	0	4,26	»	2,94

La densité était tombée à 1,250 : le volume avait augmenté de 2000 litres.

Cette expérience a montré que le procédé Pauli est beaucoup plus rapide que l'ancien. De plus les impuretés (silice, alumine, sesquioxyde de fer) sont en grande partie éliminées. L'oxydation complète du sulfure de sodium a lieu lorsque la teneur des lessives s'est abaissée environ de 40 gr. NaO par litre, soit que la dilution soit produite par la boue Weldon et la vapeur du souffleur, soit qu'elle provienne seulement de la vapeur.

Le D[r] Strehle a obtenu les résultats suivants en novembre 1880 :

		Début	Fin de l'opération.
Volume de la lessive rouge avec la boue Weldon.		9535 litres	10782 litres.
Hauteur du liquide.		2^m,295	2^m,595
Température.		26°	80°
Densité.		1,260	1,11
Teneur en NaO alcalin par litre..		157,5	148,0
Durée de l'oxydation, jusqu'à destruction du sulfure de sodium, 4 heures.			
Augmentation de volume.		1247 litres.	
Vapeur employée. . . .	540 × 4	2160 kilogr.	
Vapeur non condensée.	2160-1247.	913	

La quantité de boues Weldon mise en œuvre a pu servir 30 à 40 fois; mais l'oxydation finissait par demander 8 à 10 heures. Avec 1200 litres de boues Weldon, contenant 84 kilogr. de bioxyde de manganèse, on a traité 56 tonnes de soude caustique à 70 pour 100, soit une consommation de 1^k,5 de MnO^2 pour 1 tonne de soude. Maintenant on obtient le même résultat avec 600 litres de boue Weldon. L'oxydation demande trois fois moins de temps que par l'ancien procédé; on peut donc avec les mêmes appareils oxyder trois fois plus de lessives qu'autrefois : ce qui économise beaucoup de frais de construction et de main-d'œuvre. Il faut toute-

fois tenir compte de ce qu'on n'économise guère de salpêtre parce que le sulfure de sodium ne se transforme généralement qu'en hyposulfite. Aussi le procédé de précipitation par le zinc a repris faveur depuis que l'on trouve à acheter de l'oxyde de zinc gélatineux et soluble dans l'acyde acétique.

Enfin un petit inconvénient du procédé Pauli consiste en ce que le chlorure de calcium contenu dans les boues Weldon cause une perte d'alcali, et détermine peut-être la production du composé encore peu connu NaO,CO^2, $CaO,CO^2 + 5HO$ qui est insoluble.

M. Merle a proposé de faire traverser le bain des lessives par un courant électrique. Les composés réducteurs s'oxydent au pôle positif tandis que le fer réduit se dépose à l'autre pôle.

Procédé par carbonatation. — Dans un certain nombre d'usines, on désulfure les lessives par l'action d'un courant d'acide carbonique. Le sulfure de sodium est transformé en carbonate, ainsi que les silicates et les aluminates. Il se forme d'après M. Scheurer-Kestner, un précipité pulvérulent blanc de silicate d'alumine ayant pour formule $2Al^2O^3,3SiO^2 + 6HO$. En même temps la soude caustique passe à l'état de carbonate.

L'acide carbonique est fourni soit par les gaz des foyers, soit par la décomposition du calcaire. L'oxygène qui l'accompagne ne peut être qu'avantageux.

L'opération ne peut se faire dans des fours à coke qui seraient bouchées rapidement par les dépôts ; on emploie le plus souvent de grands cylindres en tôle dans lesquelles le liquide descend en ruisselant le long de chaînes.

Élimination du ferrocyanure. — Williamson a proposé en 1866 de chauffer la lessive concentrée à une température de 155° sous pression. Le ferrocyanure disparaîtrait rapidement. D'après M. Lunge, ce procédé aurait été abandonné parce qu'il coûte trop cher et qu'il se forme dans les chaudières des incrustations dangereuses. D'après M. Hurter de Widness la précipitation du ferrocyanure a bien lieu à 180° mais pas à 155°.

M. Hurter a trouvé qu'à 180° tout le ferrocyanure est détruit et transformé en sulfocyanure. La réaction exige donc l'intervention d'une combinaison sulfurée qui est l'hyposulfite de soude. Si l'on chauffe en vase clos des dissolutions contenant du ferrocyanure et du polysulfure, on trouve qu'il se fait du sulfocyanure de sodium à des températures qui varient de 128° à 140° suivant le polysulfure employé. Le pentasulfure de sodium est le plus énergique. Dans les lessives de soude ce corps n'existe pas et il faut recourir à l'hyposulfite. De l'hyposulfite de soude chauffé en vase clos à 180° avec du ferrocyanure ne transforme que la moitié de ce corps en sulfocyanure :

$$2Na^2FeCy^3 + 3NaO,S^2O^2 = NaFe^2Cy^3 + 3NaCyS + 3NaO,SO^2.$$

Mais si on emploie en même temps du carbonate de soude, la décomposition est complète :

$$Na^2FeCy^3 + 3NaO,S^2O^2 + 2NaO,CO^2 + HO = 3NaCyS + 3NaO,SO^2 + NaO,HO,2CO^2 + FeO.$$

En présence de sulfure de sodium, l'oxyde de fer se transformerait en sulfure, qui resterait dans la liqueur, il faut donc n'opérer que sur des lessives oxydées.

En réalité il ne faut que 5 équivalents d'hyposulfite pour 2 de ferrocyanure, par ce que ce dernier corps se décompose déjà partiellement lui-même en ammoniaque et formiate de soude :

$$2Na^2FeCy^5 + 5NaO,S^2O^2 + 4NaO,CO^2 + 5HO = 5NaCyS + 5NaO,SO^2 + NaO,C^2H^2O^4 + AzH^5 + 2(NaO,HO,2CO^2) + 2FeO.$$

Comme la température de 180° correspond à une pression de vapeur de 10 atmosphères et que les lessives attaquent énergiquement les tôles, on ne peut songer à employer une chaudière ordinaire pour faire cette réaction. M. Hurter, associé avec MM. Carey et Gaskell ont donc eu recours à un serpentin en fer.

On commence par traiter les lessives par un courant de gaz oxygène et acide carbonique provenant par exemple d'un four à soude, pour carbonater la soude caustique, et transformer le sulfure en hyposulfite, ce qui en produit une quantité assurément suffisante. On continue l'opération jusqu'à ce que 5 à 7 pour 100 de la soude soient passés à l'état de bicarbonate, ce qui demande environ deux heures avec une lessive de 16 à 20 pour 100 de caustique. L'opération se fait dans un cylindre de 4 mètres de hauteur sur 2m,50 de diamètre, où le gaz est insufflé au moyen d'un injecteur Kœrting. Lorsque la dose de bicarbonate est convenable, presque toute l'alumine est précipitée, et toute la silice est éliminée. Il ne faut pas négliger d'arriver à ce résultat pour que les tuyaux du surchauffeur ne soient pas obstrués par du silico-aluminate de soude.

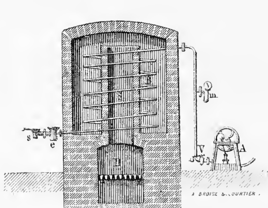


Fig. 271.

Les liqueurs oxydées sont mises à déposer, puis filtrées dans un réchauffeur chauffé à 100°, puis introduites dans le surchauffeur proprement dit. La figure 271 représente le premier type d'appareil de MM. Hurter, Gaskell, Deacon et Cie. Les autres types diffèrent par la disposition du serpentin.

La liqueur filtrée est prise du réchauffeur par une pompe A à 5 corps, qui refoule par minute 54 litres de lessives dans un serpentin B en fer forgé de 400 mètres de long et de 5 centimètres de diamètre. On a reconnu par expérience sans

en connaître la raison que le liquide doit circuler de haut en bas. On place d'habitude une soupape de sûreté V à l'entrée du foyer, quoiqu'on puisse s'en passer ; par contre le manomètre m est indispensable, et doit être divisé jusqu'à 40 atmosphères. Le serpentin à sa sortie du four se termine par un cylindre en fonte e, dont le couvercle est traversé par un tube en fer fermé au bout pour recevoir un thermomètre.

Les gaz du foyer D s'élèvent par une cheminée S jusque près de la voûte pour en redescendre uniformément en léchant les tuyaux et ressortir par un carneau traînant, dont on règle le tirage. L'intérieur du four est garni de briques, comme un régénérateur, pour maintenir la température autant que possible au même degré.

Les liquides s'échappent du serpentin en forçant une soupape s chargée à 15 ou 20 atmosphères, afin qu'on soit sûr de maintenir la pression voulue dans l'appareil. On emploie deux soupapes afin d'éviter les arrêts pour réparations. A la sortie il se fait une ébullition subite, la liqueur passant d'une pression aussi élevée à la pression atmosphérique et la liqueur se concentre du fait même.

L'appareil produit par semaine 80 tonnes de soude pure, et ne demande de réparations qu'au bout de 6 mois de travail ininterrompu.

Résidu du lessivage — marcs ou charrées de soude. — Le résidu insoluble qui forme environ 55 pour 100 du poids de la soude brute, contient presque tout le soufre du sulfate, ainsi que toute la chaux du mélange. Il constitue une masse grenue, humide, friable, de couleur variant du gris jusqu'au noir nuancé de vert. A l'état humide, il pèse presque autant que la soude brute. Il a une réaction faiblement alcaline, et se compose presque exclusivement de carbonate de chaux caustique et de sulfure de calcium.

La composition du résidu varie naturellement beaucoup avec la composition du mélange pour soude.

Le tableau suivant donne une idée de la composition habituelle des charrées.

	Rinkuhl.	Glascow.	Dieuze.		Liverpool.		Usine allemande.				South-Shields.
			Usine.	Laboratoire.	Frais.	Après 6 semaines					
	Unger.	Brown	Hoffmann.		Muspratt et Danson.		Petersen.	Richters.			Lunge.
Sulfure de sodium ...	1,78	»	9,94	4,55	2,87	1,44	»	»	»	»	»
Carbonate de soude...	»	1,509	»	»	»	»	0,568	»	»	»	3,95
Sulfate de soude....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
Chlorure de sodium...	»	»	0,15	»	»	»	0,055	»	»	»	»
Soude (NaO).........	»	»	»	»	»	»	»	2,52	2,10	1,89	»
Sulfure de calcium....	29,50	24,700	38,00	35,00	36,70	25,79	8,441	37,62	38,04	39,10	39,42
Bisulfure de calcium..	4,67	3,585	»	0,62	0,62	5,97	»	»	»	»	»
Hydrate de chaux.....	14,85	9,780	14,77	13,75	9,11	6,59	»	6,49	7,00	7,25	9,95
Carbonate de chaux...	19,56	24,220	26,62	21,54	93,42	41,20	36,884	23,18	22,24	24,02	22,64
Silicate de chaux.....	»	»	»	8,97	»	»	»	»	»	»	5,19
Sulfate de chaux......	3,69	4,281	2,60	»	4,59	2,53	4,721	1,68	1,01	1,38	Traces.
Sulfite de chaux......	»	»	»	»	»	»	24,180	0,74	0,51	0,63	»
Hyposulfite de chaux..	4,12	Traces.	»	»	»	»	2,607	2,69	3,02	2,35	»
Silicate de magnésie...	6,91	5,987	»	»	1,78	3,65	»	»	»	»	Traces.
Carbonate ou hydrate de magnésie.......	»	»	»	»	»	»	1,742	0,64	0,54	0,70	»
Aluminate de magnésie	»	»	»	2,51	»	»	»	»	»	»	»
Silice combinée.......	»	»	»	»	»	»	»	4,24	4,05	4,62	»
Sulfure de fer........	»	»	»	4,22	»	»	»	1,88	1,75	2,01	3,07
Oxyde de fer.........	3,70	5,716	2,60	»	7,40	8,91	1,337	»	»	»	»
Alumine.............	»	»	2,91	»			»	2,11	2,05	2,00	0,76
Silicate et aluminate de soude	»	»	»	»	»	»	3,676	»	»	»	»
Charbon.............	2,60	12,709	3,55	2,84	On a fait abstract.		5,873	5,41	6,00	6,59	2,56
Sable................	3,09	5,746	»	3,13	du charb. et du sab.		6,294	7,74	6,82	7,21	13,72
Eau.................	6,05	2,100	»	3,82	13,51	5,86	3,642	2,32	3,29	1,51	»
Total.........	100,32	100,151	102,94	100,13	100,00	99,92	100,000	99.26	98,97	101,06	99,06

FABRICATION DES SELS DE SOUDE

On appelle *sel de soude* le produit alcalin obtenu par l'évaporation des lessives. Tantôt on évapore à sec d'un seul coup les lessives de façon à obtenir des sels caustiques, c'est le cas de la plupart des usines de Marseille, tantôt on recueille méthodiquement les produits qui se séparent pendant la concentration, et on sépare diverses qualités de sel.

Procédé marseillais. — La concentration des lessives est commencée dans de grandes chaudières sous lesquelles on utilise la chaleur perdue des fours à soude

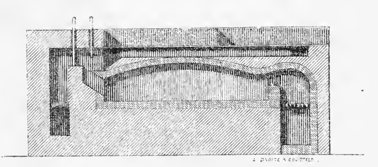


Fig. 272.

ou du four à calciner, puis les lessives concentrées sont évaporées par la flamme directe dans un four à réverbère (*fig.* 272). La sole de ce four établie comme celle des fours à soude est de plus protégée contre les infiltrations par une couche de sel de soude fondu de 15 à 20 centimètres. La voûte est plus élevée que dans les fours à soude pour que le sel ne soit pas en contact avec les gaz du foyer, mais chauffé par la réverbération de la voûte, et pour qu'il soit plus sûrement placé dans le mélange gazeux oxydant qui arrive par l'ouvreau de travail. L'autel et le rampant sont assez élevés. A la sortie du four les gaz peuvent être dirigés par une manœuvre de registres soit dans le carneau qui court sous les bassines de concentration, soit dans la cheminée de l'usine. Enfin on prend souvent la précaution d'établir un registre en dalles réfractaires entre le foyer et le four, de façon à intercepter la

communication lors du chargement du foyer, afin d'éviter un entraînement de cendres dans le sel de soude.

Dans la figure ci-jointe les chaudières sont placées sur le four même ; elles reposent sur des murettes qui forment les cloisons des carneaux. Cette disposition qui économise beaucoup de place peut d'autre part être très gênante dans le cas où une chaudière viendrait à se trouer ; car la lessive occasionnerait de grands dégâts dans la voûte.

On donne généralement à la surface d'évaporation des chaudières une fois et demie ou deux fois la surface de la sole.

Quand on veut avoir de beau sel de soude par ce procédé d'évaporation direct, il faut employer un excès de craie dans le mélange pour soude brute, de façon à obtenir des lessives fortement caustiques, dont l'alcali libre diminue la solubilité du sulfure de sodium. On compte généralement 102 de craie sèche pour 100 de sulfate. D'autres fois on ajoute pour arriver au même but quelques kilogrammes de chaux en poudre dans les bassins de clarification. — Le sulfure de sodium ne doit pas dépasser 1 à 1,5 pour 100 de matière sèche.

On pousse rapidement la concentration dans les chaudières sans atteindre l'ébullition, et la lessive est bonne à siphonner dans le four lorsqu'elle marque environ 36° B au chaud. Les ouvriers n'ont pas besoin de se guider d'après l'aréomètre. Ils jugent que la lessive est à point lorsqu'elle *fait la toile*, c'est-à-dire lorsqu'elle commence à se couvrir d'une pellicule saline. Il est essentiel d'attendre l'apparition de ce phénomène pour que le sel de soude qui garnit la sole du four ne soit pas dissous par la lessive. Le transvasement de la lessive dans le four se fait au moyen d'un siphon en fer creux qui coule dans une rigole en tôle placée dans l'ouvreau.

La petite branche du siphon doit être maintenue à 20 ou 25 centimètres du fond des chaudières pour ne pas aspirer les parties troubles du fond.

On est obligé d'écailler de temps en temps les chaudières pour enlever les incrustations consistant principalement en sulfate de soude et chlorure de sodium.

Suivant les dimensions des fours on produit de 400 à 1200 kilogrammes de sel de soude par opération. Les cuites de 1200 kilogrammes durent 12 heures, celles de 600, 6 heures, celles de 400, 3 heures. On arrive donc à la même production totale. Au point de vue du charbon et de la main-d'œuvre les grands fours sont les plus économiques, mais ils demandent beaucoup de soin de la part de l'ouvrier pour fournir du beau sel.

Admettant le cas d'une production moyenne de 500 à 600 kilogrammes en 6 heures, voici comment on mène l'opération :

Le four étant vidé, on syphonne une nouvelle charge. Pendant ce temps, le chauffeur intercepte la communication entre le foyer et le four, nettoie sa grille et la charge fortement. Le four étant chargé, on ouvre le tirage en grand pour pousser l'évaporation le plus vite possible, et au bout d'une demi-heure, on recharge le feu, et on établit le tirage sous les chaudières alimentées au niveau voulu.

Quarante-cinq à cinquante minutes après le début de l'opération, la lessive commence à se recouvrir d'une croûte rougeâtre qu'on abat avec un râteau ; cette opération se répète à intervalles de cinq minutes environ ; entre deux on a soin de fermer l'ouvreau. A mesure que l'évaporation s'avance on diminue le tirage afin d'éviter une trop grande production de fumée.

Au bout de deux heures à deux heures et demic, la lessive est évaporée. On eommenee alors à détacher le sel du fond de la cuvette, on retourne et on brise les mottes, puis on eommence à ramener tout le sel vers l'autel en le divisant soigneusement; quand l'arrière du four est sec, on y pousse le sel : en le promenant ainsi, on achève de le desséeher. Ce travail dure environ une demi-heure. Vient ensuite la période d'oxydation destinée à détruire les sulfures et les matières organiques.

Le sel est au voisinage du rouge, on le promène de l'avant à l'arrière du four en le divisant le plus possible, de façon à en soumettre toutes les partieules à l'action du courant d'air oxydant qui pénètre par l'ouvreau et par le foyer dont le feu doit être bien clair. La désulfuration dure environ trois heures. On reeonnaît qu'elle est terminée, quand un échantillon ne noircit plus le plombite de soude.

Il est essentiel que pendant eette opération le feu soit clair et oxydant. Aussi, dans eertaines usines, emploie-t-on pour le ehauffage de ces foyers des briquettes qui permettent de charger beaucoup le foyer, et laissent sur la grille du coke suffisamment divisé et en assez grande abondance pour qu'on ait un courant oxydant pendant la période finale du coup de feu, et qu'on ne soit pas obligé de reeharger le foyer à ce moment.

Le travail de désulfuration est délicat; il faut, en effet, donner un eoup de feu à ce moment sans faire fondre le sel, qui est d'autant plus fusible qu'il contient plus de soude eaustique et plus de sel marin. Les grains fondus deviennent trop compacts pour se laisser désulfurer.

L'ouvrier déeharge enfin son sel dans un wagonnet de tôle et le porte au magasin, où, après refroidissement, on le passe à la claie. Les moreeaux ayant plus de 15 à 20 millimètres sont toujours moins blancs que les autres, on les sépare done et on les rejette dans les baes de lessivage.

Voici, d'après M. Naville, quelques analyses de sels eaustiques préparés par ee procédé :

	PLAN D'AREN.		RASSUEN.	THANN.	CHAUNY.	ST-FONS.	SALINDRES.
Degré alcalimétrique..	85,50	80,25	80,50	82,10	80,00	82,40	80,25
Degré caustique.......	24,00	22,25	12,25	10,00	21,50	17,60	17,75
Carbonate de soude....	63,06	61,64	72,81	77,55	62,93	70,43	67,30
Hydrate de soude......	19,59	18,26	10,00	8,16	17,55	14,36	14,48
Sulfite...............	0,06	0,06	0,08	0,08	0,03	0,04	0,04
Sulfate........	8,12	7,97	12,15	9,55	6,16	7,71	8,16
Chlorure de sodium....	4,70	8,11	2,17	3,10	10,12	4,88	6,84
Aluminate de soude....	1,32	1,06	0,88	0,05	traces.	0,07	0,95
Silicate..............	0,21	»	0,03	0,11	0,28	0,01	0,15
Sesquioxyde de fer . ..	0,03	0,04	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02
Insoluble............	0.08	0,10	0,21	0,05	0,10	0,25	0,22
Eau et perte...... . .	2,83	2,76	1,65	1,34	2,81	2,21	1,84
	100,00	100,00	10,000	100,00	100,00	100,00	100,00

Le sel obtenu varie d'ordinaire entre 80 et 85° D.

On obtient 100 kilogrammes de sel de soude avec 245 à 250 kilogrammes de soude brute.

On dépense environ 100 kilogr. de charbon pour calciner 100 kilogr. de sel de soude.

Quelquefois ce procédé est appliqué pour obtenir du carbonate de soude de lessives préalablement carbonatées.

Au lieu de concentrer les lessives avec chauffage inférieur, on les concentre parfois à feu nu, au moyen des gaz du four à sel; on obtient ainsi du sel moins caustique, par suite de l'absorption de l'acide carbonique pendant cette période préliminaire; absorption plus active dans les lessives plus étendues que dans celles qui sont fortement concentrées. On perd aussi un peu d'alcalinité par suite de l'absorption de l'acide sulfureux produit par la combustion de la houille.

CONCENTRATION AVEC FRACTIONNEMENT.

Action de l'évaporation. — Lorsqu'on concentre une lessive brute, il arrive un point où il commence à se former un dépôt de carbonate de soude qui va constamment en croissant avec les progrès de l'évaporation. Dans ces liqueurs concentrées et chaudes, le carbonate de soude donne de petits grains cristallins de sel monohydraté ($NaO, CO^2 + HO$). Les autres sels ne commencent à se déposer qu'à une phase plus avancée de la concentration.

On peut donc, en pêchant les sels au fur et à mesure de leur production, comme dans le travail du sel marin, retirer des lessives du carbonate de soude relativement très pur, et surtout le séparer de la soude caustique. Suivant la phase de l'opération, le sel de soude pêché titre de 80 à 90° D.

Le dépôt des sels étrangers ne peut être prévu à priori en partant de la composition des lessives et de la solubilité propre à chacun d'eux. On sait, en effet, que, lorsque plusieurs sels se trouvent ensemble en dissolution, ils exercent l'un sur l'autre une influence souvent très importante au point de vue de la solubilité.

La question de la séparation des sels dans une lessive de soude concentrée et chaude a été étudiée avec soin par M. Kolb, et les deux exemples suivants que nous lui empruntons montrent combien le phénomène s'écarte de ce qu'on peut prévoir à priori.

Une lessive présentant la composition A fut soumise à l'évaporation, et on prit des échantillons des dépôts salins à sept degrés différents de concentration. On a obtenu les résultats suivants (le volume de la lessive correspondant à chaque essai étant rapporté au volume de la lessive quand a apparu le premier dépôt) :

	LESSIVE	VOLUME DE LA LESSIVE AU MOMENT DE LA PRISE D'ESSAI.						
	A	27 %.	24 %.	20 %.	15 %.	10 %.	5 %.	2,5 %.
Carbonate de soude....	81,6	88,2	90,4	88,8	85,2	71,3	67,1	43,3
Hydrate de soude.....	8,2	2,9	4,0	5,7	8,0	10,6	14,3	27,7
Sulfure de sodium...	0,1	traces	traces	traces	traces	0,01	0,35	1,3
Chlorure de sodium...	5,9	2,8	2,6	2,7	4,3	6,4	9,3	20,3
Sulfate de soude.....	4,3	1,4	1,5	1,4	2,5	9,8	6,8	2,6
Alumine et silice......	1,2	4,2	0,9	0,8	0,6	1,2	1,1	4,6
Sulfate de fer.........		traces	traces	traces	traces	0,005	0,1	0,2
Total......	101,3	99,5	99,4	99,4	100,6	99,315	99,05	100,0

Une autre lessive montra la succession suivante des dépôts :

	LESSIVE	VOLUME DE LA LESSIVE AU MOMENT DE LA PRISE D'ESSAI.									
	A	40 %.	38 %.	35 %.	30 %.	25 %.	20 %.	15 %.	10 %.	5 %.	2,5 %.
Carbonate de soude.	51,00	40,1	40,5	41,2	45,2	57,4	72,6	71,3	67,8	32,5	31,6
Hydrate de soude..	10,22	3,5	3,2	3,3	3,3	3,3	5,1	7,0	13,0	9,8	31,0
Chlorure de sodium	13,01	6,4	6,5	6,5	6,4	6,7	8,3	9,5	12,5	46,1	26,1
Sulfate de soude...	20,70	47,8	48,1	47,6	44,0	31,8	12,6	9,7	6,8	4,2	1,8
Silice-alumine	5,80	1,6	1,4	1,5	0,7	0,2	1,4	1,8	2,8	4,0	9,2

Les échantillons successifs sont donc très différents tant au point de vue du degré alcalimétrique que de la teneur en matières étrangères. Leur composition varie du reste beaucoup avec la composition primitive de la liqueur. En tous cas, il y a révolution complète dans la solubilité des sels de la lessive, par suite de la présence des autres sels.

D'une façon générale, on peut admettre les règles suivantes :

Lorsqu'à côté du carbonate de soude et de la soude caustique il y a du sulfate de soude et du chlorure de sodium, le sulfate tend à se séparer le premier, d'autant plus vite que la liqueur est plus caustique; le chlorure ne se précipite qu'à la fin, lorsque la soude caustique l'expulse complètement.

L'hydrate de soude s'accumule dans les eaux mères et en élimine successivement tous les autres sels.

Lorsque la lessive contient beaucoup de chlorure de sodium, les premiers dépôts salins ont le degré alcalimétrique le plus élevé, puis ce degré diminue constamment, jusqu'au moment où la soude caustique vient à se déposer et relève le titre alcalimétrique.

Si la lessive est très caustique et ne contient pas de chlorure de sodium, le degré alcalimétrique est, au contraire, minimum au début et va en s'accroissant jusqu'à la fin.

Si la lessive est à la fois riche en sulfate de soude et en chlorure de sodium, les premiers dépôts seront pauvres; puis, le sulfate de soude étant éliminé, le degré

alcalimétrique restera assez longtemps constant, pour s'abaisser ensuite quand le chlorure de sodium commencera à se précipiter abondamment. Mais, si, en même temps, la dissolution est très caustique, le chlorure de sodium se séparera plus tôt, et le degré alcalimétrique s'élèvera vers la fin de l'opération.

Ainsi, connaissant la composition d'une lessive brute, on pourra juger, d'après son degré de concentration, ou, ce qui revient au même, d'après la réduction de son volume, la nature du mélange salin qui est en train de se déposer, et, en divisant convenablement l'opération, obtenir une série de produits échelonnés d'après leur degré de pureté, et extraire d'une même lessive les diverses qualités de sel de soude demandées par le commerce ou l'industrie.

Presque partout on a donc été amené à fractionner la concentration et à extraire des lessives brutes, d'abord, un produit relativement pur, que l'on convertit en sel de soude par calcination, puis une eau mère qui sert à la préparation de la soude caustique.

Concentration à feu nu. — L'évaporation à feu nu se fait presque toujours en utilisant la chaleur perdue du four à soude. Ce procédé permet une évaporation rapide et économique; les appareils durent longtemps, parce que la tôle n'est jamais exposée à des coups de feu; par contre, le travail du brassage, quand on le fait, est beaucoup plus pénible : les lessives sont souillées par les cendres et les particules charbonneuses entraînées par le courant gazeux. On doit, à cause de cela, donner une grande hauteur à l'autel, et ne pas exagérer le tirage.

Les gaz du foyer contenant constamment de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux, les lessives absorbent les deux corps; on obtient donc des sels et des eaux mères moins caustiques qu'avec le procédé de chauffage par dessous, et on perd une partie de l'alcalinité, par suite de la production de sulfite de soude. D'après M. Morrhouse, la proportion d'alcali caustique tombe depuis 13 ou 22 jusqu'à 11,6 ou 17,6 de l'alcali total, tandis que la proportion de soufre s'élève de 0,04 à 0,12 pour 100.

Les fig. 273 et 274 représentent une chaudière d'évaporation chauffée par la chaleur perdue du four tournant que nous avons décrit page 564. C'est un grand bassin en tôle de fer de 10 millimètres d'épaisseur, ayant $2^m,25$ à $2^m,50$ de largeur sur 15 mètres de longueur. Toutes les rivures sont établies transversalement pour ne pas gêner le mouvement des ringards. On les fait à recouvrement pour la même raison. La voûte a 22 centimètres d'épaisseur, elle repose sur une double cornière rivée sur le haut de la chaudière.

Un carneau de secours sert à faire passer les gaz en dessous de la chaudière quand on fait la pêche du sel. La chaudière repose sur une série de murettes qui l'isolent de la voûte de ce carneau de secours.

Dans le cas où la chaleur est fournie par un four à soude ordinaire tel que celui représenté par la fig. 261, l'autel séparant le four de la chaudière est traversé par un canal d'air. Il est recouvert par des dalles réfractaires qui débordent au-dessus de la paroi de la chaudière pour la protéger contre une chaleur trop intense.

Suivant la longueur de la poêle, on pratique deux ou trois ouvreaux pour l'enlèvement du sel. Les parois de ces ouvreaux sont rivées à la chaudière. Le seuil

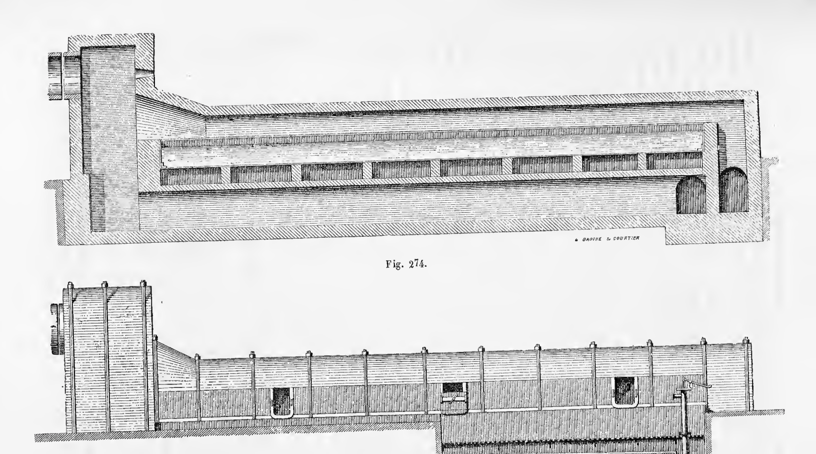


Fig. 274.

Fig. 273.

reçoit des portes en fonte fixées au moyen d'étriers et de vis. Les portes ne ferment pas toute la hauteur de l'ouvreau : il reste en haut une large fente, munie habituellement d'un écran en tôle, pour ne pas gêner le tirage, et qui sert au passage des outils nécessaires au brassage. Le joint entre la porte et la garniture de l'ouvreau est rendu étanche par une garniture en chaux grasse et goudron.

Devant la façade du four règne une caisse en tôle, munie d'un faux fond (filtre *drainer*) en tôle de 6 à 8 millimètres, perforée de trous de 5 millimètres. Ce double fond est consolidé par des fers à T. Le fond de la caisse est légèrement incliné vers une poche où plonge le tuyau d'aspiration d'une pompe en fonte et fer.

Pour mettre en route la poêle, on la remplit de lessive jusqu'au haut des portes, et on ajoute de nouveau liquide au fur et à mesure de l'évaporation, de façon à n'avoir à vider la chaudière que toutes les 24 heures. De temps en temps on brise les croûtes formées à la surface au moyen d'un râteau introduit par la fente de la porte. Quand on a cessé d'alimenter, la matière se réduit bientôt en une bouillie cristalline claire, on desserre alors les joints de la porte, pour laisser drainer l'eau mère dans le filtre. Au bout de quelques minutes, on supprime le passage des gaz que l'on dirige dans le carneau de secours, puis on fait tomber le sel dans le filtre, où il s'égoutte.

On obtient ainsi de 160 à 200 kilogr. de sel par mètre carré et par 24 heures, suivant les dimensions de la poêle. Il est clair que l'évaporation est d'autant plus forte qu'on est plus près de l'arrivée des gaz; la production n'est pas proportionnelle au développement de la poêle.

L'eau mère contient presque toutes les impuretés de la lessive, et notamment de la soude caustique; elle est fortement colorée en rouge par du sulfure de fer et des matières organiques : on lui donne le nom d'*eau rouge*, *lessive rouge*, ou *lessive caustique*.

Un échantillon d'eau mère, analysé par M. Lunge, avait pour composition :

Soude (NaO) sous forme de	Grammes par litre.	Pour 100.
Hydrate de soude	167,4	12,6
Carbonate de soude	40,3	3,0
Sulfure de sodium	15,5	1,2
Hyposulfite de soude	6,2	0,5
Sulfate de soude	3,0	0,2
Densité	1,334 (36°).	

Le *sel de soude brut* ou *sel précipité* resté sur le filtre doit être égoutté plusieurs jours avant d'être calciné : on peut aussi le sécher rapidement par un turbinage. On peut le purifier en déplaçant l'eau mère par un clairçage méthodique avec une solution de carbonate de soude pur; ou injecter, comme l'indique M. Ralston, un jet de vapeur sous le faux fond des filtres. La vapeur en se condensant entraîne les impuretés dans l'eau mère.

La lessive rouge peut être employée à la fabrication de la soude caustique ou renvoyée dans les poêles.

Le plus souvent, quand on emploie les fours tournants, on consacre une chaudière à la concentration de toutes les lessives rouges, et on obtient ainsi un sel de 2e qualité titrant de 75° à 80°.

Le sel brut calciné fournit un sel plus ou moins caustique, suivant la composition des lessives.

Avec le type de chaudières que nous venons de décrire on peut fabriquer deux qualités de sel de soude. On obtient un fractionnement plus complet en employant la chaudière représentée fig. 275 et usitée dans quelques usines anglaises, où on pêche le sel au fur et à mesure de sa fabrication.

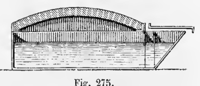


Fig. 275.

Concentration à feu inférieur. Dans le système de concentration à feu inférieur, les lessives sont moins exposées à recevoir des impuretés, mais, par contre, la chaleur est moins bien utilisée, et les chaudières s'usent beaucoup plus vite, car la tôle est exposée à des coups de feu, surtout s'il se produit des incrustations, par suite d'un mauvais brassage. Sur le continent, on rencontre surtout les chaudières à feu inférieur, aussi le sel est-il généralement plus blanc que les sels anglais.

Les chaudières les plus simples rappellent celles qu'on emploie dans les salines, sauf que le fond est plié de façon à former une rigole latérale, encastrée dans la maçonnerie pour éviter les coups de feu. Le *sel brut précipité* se rassemble dans cette rigole. Une fois que le sel commence à se précipiter, il faut briser constamment la croûte qui se forme à la surface et qui empêche l'évaporation, et remuer le dépôt qui se forme sur le fond et sur les parois latérales, de façon à l'amener dans la rigole. On remue fréquemment le contenu de la rigole et on l'enlève avec une écumoire percée lorsque la rigole est presque pleine. La pêche a lieu d'habitude toutes les six heures. Le sel est déposé dans des égouttoirs disposés de façon que les liquides retournent dans la chaudière. Les chaudières plates ont de 8 à 10 mètres de longueur sur 3 de large et $0^m,5$ à $0^m,7$ de profondeur. La tôle doit avoir

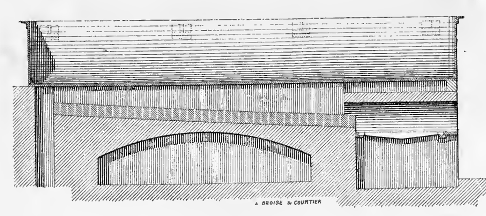


Fig. 276.

les plus grandes dimensions possibles. On lui donne ordinairement 9 millimètres d'épaisseur. Les lignes de rivure doivent être autant que possible disposées dans le sens transversal, afin de ne pas gêner le mouvement des outils.

Le travail de pêche est plus commode dans la chaudière de Gamble ou *chaudière bateau* (fig. 276-277), qui constitue une disposition inverse de la précédente.

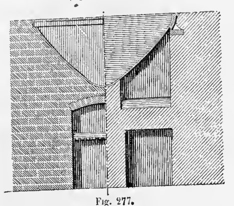


Fig. 277.

On donne à cette chaudière 8 à 10 mètres de longueur sur 2m à 2m,50 de largeur et une profondeur de 0m,70 à 0m,90.

La forme générale rappelle donc celle d'un bateau. Ce modèle présente moins d'angles que le précédent, et par suite est moins exposé à des fuites. Le sel se rassemble sur le fond, qui est protégé par une murette d'appui contre les coups de feu.

Quand on évapore des lessives très caustiques, on emploie des chaudières en fonte au lieu de chaudières en tôle. Les plus grandes dimensions de ces pièces en Angleterre sont : longueur intérieure 5m,757, largeur 2m,438, profondeur 1m,066 ; épaisseur 50 millimètres.

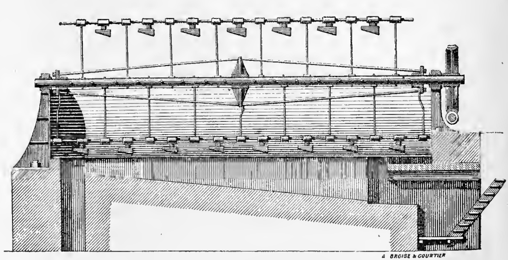


Fig. 278.

On recouvre parfois ces chaudières d'une hotte en bois à panneaux mobiles, comme dans les salines, pour faciliter le départ des vapeurs.

Les fig. 278-279 représentent une chaudière de concentration hémicylindrique avec disposition mécanique pour la pêche du sel précipité, imaginée par M. Thelen et dont un certain nombre fonctionnent avec succès, dit-on, dans l'importante usine de Rhenania. Des racloirs suspendus à l'extrémité des bras montés sur l'arbre viennent soulever les dépôts et les rejettent en dehors, ou bien les conduisent vers l'extrémité de la chaudière où une pelle creuse les enlève à chaque tour. Les chaudières de ce

type sont forcément à l'abri des incrustations, la surface est maintenue libre de croûtes, et l'agitation lente produite par les palettes favorise, paraît-il, la formation d'un précipité grenu.

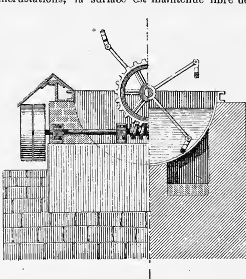


Fig. 279.

Dans les types de chaudière à feu inférieur, on remplace deux fois par de la lessive fraîche le liquide évaporé : lorsque les sels deviennent trop impurs, on évacue les *eaux rouges*, on écaille soigneusement la chaudière, et on recommence une nouvelle campagne.

On peut obtenir par le procédé de pêche une série de sels de soude à tous les degrés de pureté. Le travail peut être organisé de bien des manières.

D'après M. Hofmann, les chaudières de l'usine Kuhlmann reçoivent des lessives à 32 ou 33° (D. 1286). Une échelle graduée indique le volume tenu dans la chaudière. Jusqu'à ce qu'on ait évaporé le liquide jusqu'aux 7/12, on pêche du sel donnant après calcination du carbonate de soude à 90° D. (96 p. 100). En concentrant ensuite jusqu'aux 3/7, on recueille le sel à 85° D. Les eaux rouges restantes sont ensuite évaporées à sec dans un four à réverbère, pour fournir un sel pauvre mais très caustique.

Un autre système consiste à évaporer successivement les lessives dans une batterie de 6 chaudières, où circule la lessive d'une façon continue ou intermittente. Dans les deux premières chaudières on pêche du sel très pur (*sel carbonaté à* 90°), dans les deux suivantes du sel à 80-85 ayant 6° à 10° de causticité, dans les deux dernières du sel à 70-75 ayant 10 à 16° de causticité.

Voici la composition d'une série de sels pêchés et calcinés, d'après Payen :

	1	2	3	4	5	6
Titre alcalimétrique	92	89,5	82,5	78,2	60,5	74
Titre caustique	1	2	10	17,2	30,0	73
Carbonate de soude	98,20	94,60	77,42	70,61	33,00	1,16
Hydrate de soude	0,80	1,60	8,16	14,03	24,50	29,10
Sulfate de soude	0,50	0,80	7,15	8,06	5,30	1,10
Chlorure de sodium	0,50	0,90	7,10	7,10	33,35	11,07
Fer, silice, alumine, soufre	»	0,05	0,17	0,21	5,90	1,04
Matières insolubles	»	2,05	»	»	»	»
Eau	»	»	»	»	»	56,63

Calcination des sels pêchés. — Les sels pêchés dans les lessives carbonatées pré-

lablement renferment très peu de soude caustique et de sulfure. Leur calcination se borne à un simple séchage : comme ils sont moins fusibles que les sels caustiques, l'opération demande moins de précautions que la calcination par le procédé marseillais. On n'a qu'à diviser la masse saline sur la sole du four, et à donner un bon coup de feu à la fin de l'opération pour achever de détruire le sulfure et les matières organiques.

La dessiccation de la soude se fait à Stolberg dans un appareil de Thelen. Cet appareil est en fonte; l'arbre qui porte les racloirs est animé d'un mouvement alternatif et non continu, afin d'éviter la poussière : il promène le sel d'un bout à l'autre du cylindre. Arrivé à l'extrémité, il est poussé par un des grattoirs dans un couloir qui alimente la meule.

Lorsqu'on calcine les sels bruts de premier jet extraits des lessives caustiques, on en retire facilement aussi du sel presque pur et sans grande difficulté. Les sels de premier jet bien égouttés, et claircés à la vapeur donnent facilement du sel à 90-92° D. Les sels bruts de second et troisième jet donnent du sel de soude de 80° à 90° D. A mesure que la concentration est plus avancée, les sels de second, troisième, quatrième jet sont de plus en plus caustiques et sulfurés. On peut en retirer des sels caustiques par la calcination : mais il faut opérer à une température inférieure à celle qu'on emploie pour les sels de premier jet, pour éviter de les faire fondre ; aussi les sels sont-ils de moins en moins blancs.

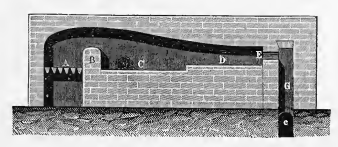


Fig. 280.

Une grande partie des sels bruts sont transformés en sels carbonatés par la calcination avec la sciure de bois : la matière organique en brûlant donne de l'acide carbonique qui se combine avec la soude caustique.

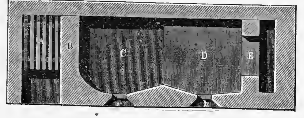


Fig. 281.

On emploie pour ce travail un four à deux étages (fig. 280-281); on mélange, suivant

la causticité, 10 à 25 de sciure p. 100 de sel brut : la sciure est ajoutée avant le lavage du sel de soude sur le filtre.

Le mélange est séché sur la sole supérieure : lorsqu'il ne se dégage plus de vapeur d'eau, on fait passer la matière sur la sole inférieure dès qu'elle est libre. Alors commence la calcination ou carbonatation (*clearing*). Il faut brasser constamment la matière pour que l'acide carbonique produit par la carbonisation de la sciure soit en contact avec toutes les particules. Si on ne brasse pas assez, l'acide carbonique produit se dégage inutilement et il reste de la soude caustique et du sulfure. Si on élève la chaleur à un point trop élevé, le sel caustique fond et englobe les particules de charbon : la carbonatation n'est pas complète et le sel reste coloré. On reconnaît que l'opération est bien terminée quand un échantillon d'essai dissous dans l'eau donne une solution claire. Un four dont chaque sole a $2^m,30$ sur $2^m,35$, et dont le foyer a $0^m,75$ sur $1^m,60$, suffit à calciner et carbonater 3000 à 3500 kilogr. de sel par jour en cinq opérations avec une consommation de 1100 à 1200 kilogr. de charbon.

M. Moorhouse donne le tableau suivant comme exemple des progrès d'une carbonatation assez imparfaite d'ailleurs :

POUR 100 DE MATIÈRE SÈCHE.	SEL BRUT.	APRÈS 1 H. 1/2	APRÈS 2 H. 1/2	APRÈS 3 H. 1/2	SEL CALCINÉ.
Charbon sous forme de sciure....	1,11	0,32	0,38	0,10	»
Matières insolubles............	0,95	0,93	1,00	0,97	0,97
Carbonate de soude............	78,30	79,04	80,5	81,07	81,86
Hydrate de soude...	7,59	6,30	5,42	4,40	3,97
Sulfate de soude..............	7,71	9,12	10,27	10,85	11,06
Sulfite de soude..............	0,82	1,77	0,83	0,58	0,21
Hyposulfite de soude..........	1,05	traces	»	»	»
Sulfure de sodium.............	0,33	traces	traces	traces	traces
Soufre non oxydé pour 100 de soufre total................	31	17	8,3	3,6	2,0
Soude sous forme d'hydrate pour 100 de soude alcaline totale...	11,4	9,5	8,2	6,9	6,0

Four mécanique à carbonater de Mactear. — Plusieurs appareils ont été essayés pour opérer mécaniquement la carbonatation et la calcination. M. Mactear a construit à l'usine Tennant (Saint-Rollox Works) un appareil qui a résolu le problème. Ce four est représenté fig. 282 et 283. Il consiste en une sole tournante, A, formée d'une plaque circulaire en tôle, garnie de briques réfractaires. Cette sole a pour diamètre $6^m,10$ de diamètre. Elle repose sur 16 bras en fonte qui rayonnent autour d'une ouverture centrale. Chaque bras porte une roue conique courant sur un rail circulaire, muni d'un rebord intérieur.

La fondation est en pierres de taille ; elle est suffisamment élevée pour permettre à un wagon de circuler dans le four pour recevoir le carbonate calciné.

L'intérieur de la sole est garni de briques réfractaires. Le bord est redressé et

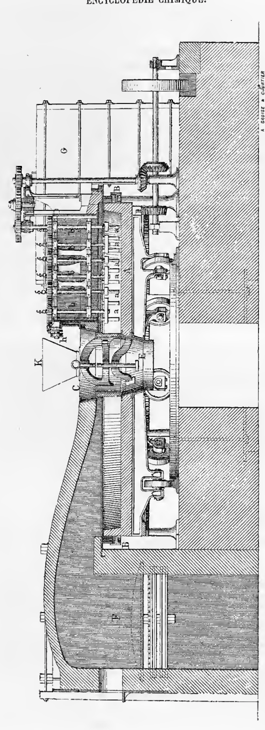


Fig. 282.

porte une couronne extérieure en tôle qui forme une rigole BB pleine de sel de soude, où plonge une bague en fonte, portée par la coupole du four, et faisant une clôture hermétique.

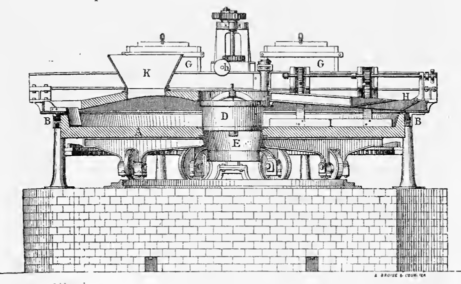


Fig. 283.

La coupole est très surbaissée, elle a 45 centimètres de flèche. Elle est supportée par 8 ou 10 petits piliers en fonte reposant sur la maçonnerie de fondation.

Au centre est une ouverture C garnie d'un anneau en fonte, D correspondant à l'ouverture de la sole, mais d'un diamètre légèrement supérieur. Le gueulard ainsi formé est bouché pendant le travail par un anneau de fonte, D, garni extérieurement de pièces réfractaires dans la partie exposée au feu, que l'on peut soulever et abaisser à volonté. Quand on le lève, le trou central E de la sole est découvert, et on peut faire tomber le sel dans les wagons : quand on l'abaisse, il complète la sole et tourne avec elle. L'air circule dans cette sorte de tampon et le refroidit.

Le four est chauffé par deux foyers F dont la flamme vient s'étaler sous la coupole, pour s'échapper ensuite par deux carneaux descendants, G G, pratiqués à l'extrémité opposée du massif de fondation.

Le mécanisme pour le brassage est protégé contre le coup direct du feu par le tampon de fermeture. Il consiste en une série de fourches à deux bras plats, *aa*, dont les rayons d'action empiètent l'un sur l'autre. Les tiges *bbb* de ces fourches passent à travers la voûte par une fente dirigée suivant un rayon, et sont mises en mouvement par une série de pignons égaux *ggg* engrenant ensemble de façon que le mouvement soit bien réglé. Un jeu de crémaillères *hh*, visible dans l'élévation fig. 282, permet de faire varier le niveau de ces brassoirs et de les sortir au besoin du four sans arrêter le mouvement.

On vide généralement le four en arrêtant les brassoirs dans une position oblique telle que le sel soit poussé vers le centre par le seul mouvement de rotation de la sole. On peut aussi le faire tomber en le refoulant avec un râteau plein intro-

duit par l'ouverture H, en ayant soin de descendre le racloir I qui arrête le sel au passage.

Les charges, introduites par une trémie K, sont de 5100 à 6100 kilogr., et l'on peut arriver à produire 130 tonnes de sel calciné par semaine. Deux hommes, aidés à certains moments, suffisent pour diriger trois fours.

Un grand avantage de cet appareil est que l'opération peut être parfaitement contrôlée à chaque instant et conduite jusqu'à ce qu'un échantillon n'accuse plus la présence ni du sulfure de sodium, ni de la soude caustique, le feu et la vitesse de rotation étant réglés l'un d'après l'autre. On peut pousser l'action du feu jusqu'à commencer à ramollir la couche supérieure de carbonate, tout danger de fusion sérieuse étant écarté par la constance du mouvement et l'importance de la charge. Dans les fours à travail manuel il serait évidemment imprudent de pousser la température jusqu'au même point, à cause de la faiblesse des charges et de l'impossibilité de remuer rapidement la matière.

Le tableau suivant contient les analyses d'échantillons pris à fréquents intervalles pendant le travail d'une charge dans le four Mactear ; il est intéressant à comparer avec les résultats obtenus par M. Moorhouse (voir page 619). Dans les deux cas, on a travaillé des sels à bas degré. Il faut noter que tout est rapporté à 100 d'alcali :

Nos	Heures	NaO,HO.	NaCl.	NaO, S^2O^2.	NaO, SO^2.	NaO, SO^3.	Total comme NaO, SO^3.	NaS.	Observations.
1	3,0	15,17	3,26	2,87	2,12	3,88	13,33	1,041	Humide.
2	3,30	13,25	3,29	4,69	0,53	3,81	13,33	0,258	Fin du charg. mais encore hum.
3	4,0	11,20	3,18	4,60	1,00	3,80	13,48	0,108	Dégage des vapeurs.
4	4,30	5,40	3,28	0,86	5,75	7,31	13,43	0,097	Sec.
5	5,0	2,87	3,28	0,72	1,44	10,37	13,38	0,063	Très sec.
6	5,30	1,90	3,28	0,59	0,23	12,03	13,42	0,031	Rouge naissant.
7	6,0	1,75	3,29	0,19	0,04	12,93	13,48	0,013	Rouge.
8	6,30	1,61	3,28	»	0,04	13,39	13,48	Traces.	
9	7,0	1,46	3,28	»	0,04	13,40	13,49	»	
10	7,30	1,31	3,28	»	0,04	13,45	13,45	»	
11	8,0	1,31	3,28	»	0,04	13,45	13,43	»	

Broyage et emballage du sel de soude. — Le sel de soude est rarement vendu après un simple passage à la claie. Le plus souvent, on le broie plus ou moins finement, ce qui permet d'économiser des frais d'embarillage, et en même temps donne au produit un plus bel aspect. Un sel sulfureux, qui serait refusé à l'état brut, peut paraître acceptable après être passé au moulin.

Le broyage doit toujours avoir lieu avant le complet refroidissement du sel, surtout quand celui-ci contient de la soude. Les sels caustiques sont plus difficiles à broyer que les sels carbonatés, à cause de leur tendance à attirer l'humidité : ils sont le plus souvent granulés simplement.

Les appareils de broyage varient beaucoup d'une usine à l'autre. On trouve des moulins horizontaux et d'autres verticaux. Les broyeurs Cars ou Anduze sont également employés : ils coûtent moins cher que les meules de pierre et demandent

moins de force motrice; le broyeur Anduze a de plus l'avantage de régler assez bien le degré de finesse du produit. Il faut toutefois encore cribler le sel avant de l'embariller. Les pierres à meule les plus estimées en Angleterre sont la lave bleue d'Italie et du Bas-Rhin : elles résistent bien à la chaleur du sel et broient mieux que la meulière française. Celle-ci demande moins souvent à être repiquée, mais le travail est plus coûteux et on est plus exposé à la voir éclater sous l'action de la chaleur. Dans le montage des meules horizontales, il faut avoir soin de donner un grand diamètre à l'ouverture centrale (œil, *swallow*) de la meule tournante, et à donner à la trémie une disposition telle que l'alimentation ne soit pas trop rapide. Sans cette précaution, le moulin s'engorge et on consomme inutilement beaucoup de force.

Dans les usines bien montées, le sel, à la sortie du moulin, est élevé par une noria dans les tamis ; les parties de bonne grosseur tombent par une trémie dans les barils, les morceaux trop gros retournent au moulin. Les barils doivent être constamment secoués pour que le sel s'y tasse le plus possible. Une disposition commode consiste à fixer le baril sur une plate-forme battante en fonte au moyen de chevilles en fer : la plate-forme tourne autour d'une charnière solide et est d'autre part secouée par une came en fonte actionnée par le mécanisme du tamis et tournant à raison d'environ 25 tours par minute (fig. 284).

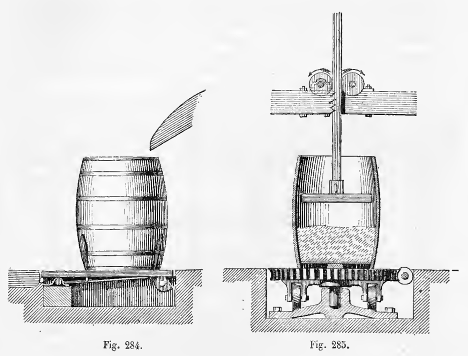


Fig. 284. Fig. 285.

D'autres fois on tasse le sel au moyen d'un pilon actionné par deux rouleaux interrompus sur une portion de leur circonférence (fig. 285), de façon que la hauteur de chute reste toujours la même, que le baril soit plein ou vide. La plate-

forme portant le baril tourne sur elle-même pour que le pilon vienne successivement frapper partout.

Les dimensions généralement employées en France sont :

La barrique, contenant	600 à 700 kil. de sel non broyé,	de 700 à 900 kil. de sel broyé.			
Le tierçon, —	400	450	—	450	600 —
La demi-barrique,	300	350	—	350	450 —
Le quart,	250	300	—	300	400 —

En Angleterre, le poids des tonneaux varie depuis 50 kilog. jusqu'à 1220 kilog.; il est ordinairement de 510 à 711 kilogr. Les expéditions les plus lourdes se font dans d'anciens boucauts à sucre d'environ trois hectolitres (2,86).

On garnit généralement l'intérieur des tonneaux avec du papier d'emballage, de façon à éviter que le sel de soude fuie par les joints ouverts plus ou moins par le retrait inévitable du bois.

Les sels de soude carbonatés sont aussi expédiés en sacs de 50 et 100 kilogr.: cet emballage est très bon, pourvu qu'on prenne la précaution d'éviter la pluie. Il est clair qu'on ne peut en faire autant avec les sels caustiques.

Utilisation des lessives rouges. — Qu'on ait ou non carbonaté les lessives brutes avant la concentration, elles contiennent toujours de la soude caustique; le taux de sulfure dépend du traitement initial; nous avons vu, en effet, que pendant la carbonatation, une partie du sulfure est transformée en carbonate, si on a été suffisamment loin; si, comme c'est le cas général, il reste de la soude caustique, le taux de sulfure est plus élevé que celui du caustique, car la soude est neutralisée par l'acide carbonique avant que le sulfure soit attaqué.

En Angleterre, les eaux rouges provenant des chaudières d'évaporation à feu nu sont renvoyées dans les chaudières : celles qui proviennent des chaudières à feu inférieur servent le plus souvent à la fabrication de la soude caustique. Autrement, on les transforme en sels de soude à bas titre, après les avoir carbonatées par voie humide au moins partiellement pour ne pas ruiner la sole du four, et on achève la carbonatation avec de la sciure.

RAFFINAGE DU SEL DE SOUDE.

Pour la fabrication de la gobeletterie fine et de quelques autres articles, il faut un produit plus pur que le sel de soude ordinaire, que l'on obtient partout où le sel à l'ammoniaque n'est pas encore employé, en raffinant le sel ordinaire soigneusement préparé.

Les lessives pour sel de soude destiné au raffinage doivent être préparées avec de la soude brute le moins ferrugineuse et sulfureuse possible ; le procédé Péchiney-Weldon est donc tout indiqué : la lessive de soude devra être parfaitement oxydée et carbonatée, puis clarifiée par un long repos. Puis, la calcination devra être soigneusement faite pour transformer tout le fer en oxyde insoluble. Il suffit donc, pour obtenir du sel raffiné, de dissoudre le sel calciné, de le laisser clarifier, de décanter, d'évaporer à sec et de calciner de nouveau.

Dissolution du sel de soude. — Les appareils de dissolution sont les mêmes pour la fabrication du sel raffiné et pour celle des cristaux.

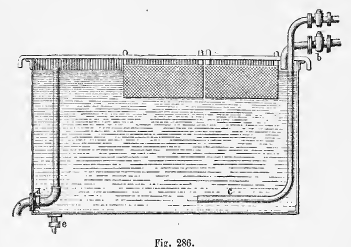


Fig. 286.

La cuve de dissolution (fig. 286) se compose d'une caisse en tôle où sont suspendus plusieurs paniers en tôle perforée. L'eau arrive par un robinet *b* et est échauffée par le tuyau de vapeur *c; e* est un robinet de vidange pour le nettoyage; enfin le soutirage se fait par un tube tournant autour de l'articulation *d*, représentée à plus grande échelle par la figure 287.

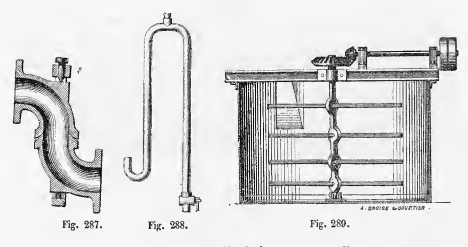


Fig. 287. Fig. 288. Fig. 289.

On vide parfois aussi le bassin de dissolution au moyen d'un siphon en fer à robinet, dont la petite branche est relevée pour ne pas aspirer les dépôts formés sur le fond. Une tubulure placée en haut permet de désamorcer le siphon après chaque opération pour qu'il ne soit pas bouché par des cristaux (fig. 288).

On emploie souvent des cuves munies d'un agitateur mécanique (fig. 289). Ce sont des réservoirs circulaires en fer forgé de 6 à 7 millimètres d'épaisseur, dans

lesquels tourne un arbre vertical muni de brassoirs horizontaux et actionné par une courroie et par une roue dentée. Une trémie fixée sur le côté sert à l'introduction du sel de soude. La cuve est munie d'un couvercle en tôle mince pour éviter les projections. Le tuyau de sortie est fixé aux deux tiers de la hauteur de la paroi, pour éviter l'entraînement des dépôts : sur le fond est un robinet de vidange. Le tuyau à eau et le tuyau à vapeur passent à travers le couvercle et longent la paroi pour éviter l'agitateur. Il y a souvent aussi un autre tuyau pour introduire de l'eau chaude provenant de quelque source voisine. La cuve étant à demi remplie d'eau chaude et l'agitateur en route, on y projette lentement du sel de soude et on ouvre le tuyau de vapeur. S'il y a beaucoup de sulfure, on ajoute quelques kilogrammes de chlorure de chaux pour oxyder le fer. mais comme on perd ainsi du carbonate de soude, on ne le fait qu'en cas de nécessité. On achève peu à peu de remplir la cuve avec de l'eau et du sel jusqu'à ce que le liquide passe par le tube dans les premiers *décantoirs*. La dissolution doit être parfaitement claire et avoir une densité d'environ 1,26. Si elle était plus concentrée, il se produirait dans les décantoirs des cristaux toujours souillés par les impuretés. Les premiers décantoirs consistent en chaudières cylindriques coupées en deux et enveloppées de maçonnerie. La solution les traverse d'un bout à l'autre : ensuite elle est dirigée par une pompe dans de vastes bassins de clarification en fer, où elle séjourne six heures et d'où elle est puisée par des siphons qui la conduisent aux chaudières. Avec une liqueur bien préparée, le dépôt doit être réuni dans les 30 centimètres inférieurs des bassins au bout de six à huit heures.

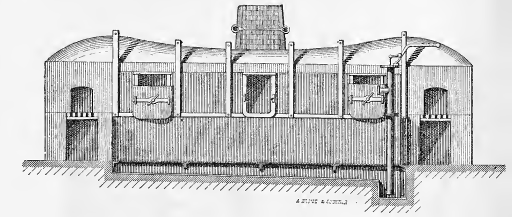


Fig. 290.

La figure 290 représente une chaudière de concentration analogue aux chaudières à lessives brutes, mais chauffée par un foyer à chaque extrémité. Le combustible employé est généralement du coke. La voûte est très élevée, pour éviter que les flammèches viennent souiller le sel. Une cheminée puise les gaz au centre.

La chaudière est maintenue pleine de lessive, de façon à éviter que la chaleur attaque les parois de tôle. Avec un bon appareil, l'évaporation d'une charge se fait en vingt heures. Lorsque la matière est réduite à une consistance pâteuse, beau-

coup de sel solide est mélangé dans la masse, on enlève les portes et on fait tout tomber dans le filtre, puis on remet l'appareil en route. On arrose les sels sur le filtre avec un jet d'eau quand on veut un sel parfaitement pur; autrement ce lavage est superflu. Les eaux mères rentrent dans le roulement des lessives et le sel est calciné.

Fabrication des cristaux de soude. — En soumettant au refroidissement une dissolution saturée de carbonate de soude, on obtient de magnifiques cristaux à 10 équivalents d'eau, appartenant au type rhomboïdal oblique. Ce sel étant beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid, la cristallisation est très abondante et fournit un produit très pur, puisqu'il n'y a pas dans le mélange de sel isomorphe avec le carbonate de soude.

Ces cristaux contenant environ 60 pour 100 d'eau, une tonne de sel de soude fournit environ 2 tonnes de cristaux, de sorte que ce corps est grevé de frais d'emballage et de transport considérables.

La fabrication des cristaux n'a donc de raison d'être que l'extrême pureté du produit, et les avantages qu'il présente pour les usages domestiques : innocuité et facilité d'emploi.

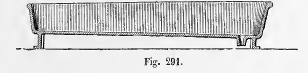
Le procédé de cristallisation est d'une extrême simplicité : par contre il faut de la soude faite avec grand soin : c'est en effet une grave erreur de croire qu'on puisse obtenir de beaux produits avec des sels de rebut. Le carbonate de soude doit être bien calciné et désulfuré pour fournir les lessives claires nécessaires à la production de bons cristaux. On ajoute souvent aux lessives un peu de chlorure de soude (0,5 pour 100 de cristaux) pour achever d'oxyder les sulfures et précipiter le sesquioxyde de fer formé. Un excès de soude caustique empêche les cristaux de prendre une bonne couleur et nuit à leur transparence, de plus la soude reste dans les eaux mères et diminue le rendement. Quelques industriels estiment qu'il est bon de laisser 1 pour 100 de soude caustique dans les sels, d'autres préfèrent les sels parfaitement carbonatés. Le chlorure de sodium, même assez concentré, comme dans les derniers sels pêchés, ne nuit pas à la fabrication. Le sulfate de soude favorise certainement le développement des cristaux. La lessive peut en contenir une assez forte proportion sans qu'il en reste dans les cristaux une quantité sérieuse; mais, si la liqueur est plus que saturée, il en cristallise avec le carbonate de soude, sans que l'aspect soit altéré. On profite parfois de cela pour frauder le produit.

La première phrase de l'opération consiste dans la dissolution du sel de soude dans l'eau chaude. Les appareils décrits à propos du raffinage conviennent parfaitement. On lessive aussi concentré qu'il est possible pour avoir encore une bonne clarification : les lessives ont d'habitude 30° à 35° B. à chaud. On laisse déposer les impuretés en faisant séjourner les liqueurs pendant deux ou trois jours dans des réservoirs situés en l'air, et maintenus au moins à 38°, point de solubilité maximum du carbonate de soude. Ces réservoirs ont environ 3 mètres de côté ou de diamètre, et 2 mètres de profondeur; ils sont entourés d'une maçonnerie où circulent les gaz chauds d'un calorifère. Au fond du réservoir est une soupape de vidange pour les nettoyages. Le liquide clair est décanté au moyen de siphons disposés pour ne pas troubler la lessive, et pour être désarmorcés une fois l'opération terminée (fig. 288).

On compte qu'il faut au moins trois de ces réservoirs pour 100 tonnes de soude employées par semaine.

La lessive passe ensuite dans les cristallisoirs.

Ateliers de cristallisation anglais. — En Angleterre on emploie généralement des vases plats en fonte ayant $2^m,50$ sur $1^m,50$ de côté et une profondeur de $0^m,45$, et


Fig. 291.

reposant sur des pieds de 12 à 15 centimètres pour laisser un libre passage à l'air (fig. 291). Le fond est légèrement incliné, de façon à conduire les liquides d'égout-

Fig. 292.

tage vers une tubulure bouchée par un tampon en fonte tournée. Ces moules se prêtent à une disposition commode et économisant la place. On voit dans la fig. 292

un plan d'atelier de cristallisation avec un chemin de fer pour faciliter l'enlèvement des cristaux.

On préfère à ces cristallisoirs ceux qui sont représentés fig. 293. La coupe montre

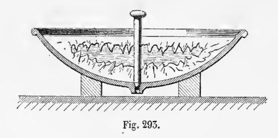


Fig. 293.

en même temps la forme prise par les cristaux. Ces cristallisoirs ne sont pas élégants comme forme, et prennent beaucoup de place dans l'atelier, mais ont l'avantage de se prêter à une plus rapide circulation de l'air, de permettre plus facilement l'extraction des cristaux, et de diminuer la proportion formée au fond. Les meilleures dimensions sont 2m,75 de diamètre et 0m,60 de profondeur. Le métal a au moins 25 millimètres d'épaisseur avec une très légère nervure sur le bord. Une ouverture est faite au fond et fermée par un tampon tourné.

Ces cristallisoirs reposent sur des cales en bois, entre lesquelles passe la rigole aux eaux-mères et qui permettent à l'air de circuler partout.

L'atelier de cristallisation, dont un type est représenté fig. 294, doit être parfaitement ventilé, de façon à maintenir la plus grande fraîcheur possible dans l'atelier. Les baies sont munies de persiennes permettant de régler l'intensité du courant d'air. Le toit doit être parfaitement étanche pour éviter l'introduction des poussières et la chute de gouttes d'eau : les toits en ardoise sont préférables pour cela à ceux en tuiles ou en planches. Le plancher de l'atelier est asphalté, bétonné ou garni de plomb et légèrement en pente pour ramener les liquides perdus dans un réservoir.

Les lessives venant des réservoirs de clarification sont amenées par un tuyau maître, d'au moins 75 millim. de diamètre, et distribuées par des rigoles en bois ou en fer munies d'une cannelle devant chaque ligne de cristallisoirs ; un tuyau de caoutchouc fixé sur ces cannelles porte la lessive aux cristallisoirs.

Les cristallisoirs doivent être parfaitement remplis, pour éviter la rouille ; ils doivent être vidés avant que les cristaux aient le temps de devenir opaques (*to salt*), et remplis de nouveau le plus tôt possible.

La durée d'une cristallisation varie avec la température et la dimension des cristallisoirs. Avec les dimensions indiquées ci-dessus, on compte 3 semaines pendant l'été et 15 à 16 jours pendant l'hiver. On facilite la formation des cristaux en posant sur les rebords de petites bandes de bois ou de tôle touchant la surface du liquide. Lorsque l'opération est terminée, on trouve des cristaux compacts sur les parois, on donne à cette formation le nom de *block;* ils atteignent par temps froid au moins 25 centimètres. Les beaux et grands cristaux suspendus à la surface et crûs sur le *block* sont nommés *points*, et sont plus estimés à cause de leur plus grande pureté. Le tampon étant enlevé, on laisse les eaux-mères s'écouler le plus

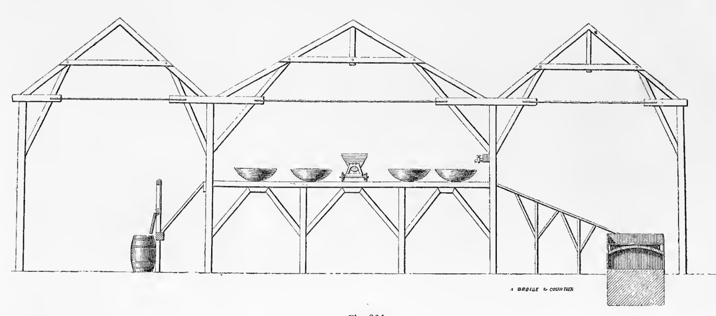


Fig. 294.

complètement possible, on brise la masse de cristaux, et on les porte dans de petits wagonnets à l'égouttoir (*bench*), consistant en une table inclinée en bois, courant tout le long de l'atelier, et séparée des cristallisoirs par un passage de 1^m à $1^m,50$. Cette table arrive au niveau du plancher de l'atelier des cristallisoirs. Sur la face opposée sont de petites portes battantes qu'on lève pour faire tomber les cristaux dans les barriques.

Les eaux-mères provenant des cristallisoirs sont dirigées dans un réservoir, d'où on les pompe dans un four à évaporer, et traitées comme les lessives d'alcali raffiné. Quand la disposition le permet, on les envoie directement à la chaudière, ou dans un réservoir de dépôt placé au-dessus, de façon à retirer un produit plus pur. L'eau-mère évaporée à sec est portée dans un petit four à réverbère semblable à un four à carbonate simple. On obtient ainsi des sels faibles parfaitement blancs, dont la richesse varie avec la saison. Pendant la chaleur de l'été, où l'on retire en cristaux à peine de quoi payer le travail, le sel titre de 41 à 42 pour 100. En hiver, quand les cristaux occupent presque le volume de la lessive, le sel ne titre pas plus de 36 ou 37 pour 100. Ce produit est très-estimé des verriers, qui ne payent que le carbonate de soude et profitent du sulfate de soude livré gratis.

Les dépôts des eaux mères sont lavés à l'eau chaude et l'eau de lavage retourne à la cristallisation.

Il règne une grande incertitude sur la question du rendement, parce que d'une usine à l'autre on emploie des sels de soude de force différente et que la qualité des cristaux est très variable. On admet cependant qu'une tonne de sel de soude produit pendant l'hiver un peu plus de 2 tonnes de cristaux, et pendant les chaleurs 1 tonne et 7/8. On compte qu'il faut environ 80 cristallisoirs ronds de $2^m,75$ de diamètre pour produire 100 tonnes de cristaux par semaine. Un nombre trop petit de cristallisoirs oblige à les vider avant l'achèvement de la cristallisation, on a donc des rendements faibles, et beaucoup d'eaux mères. D'autre part si on emploie trop de cristallisoirs, on est exposé à les laisser rouiller par un long séjour à l'air humide. Une fois la fonte rouillée, il faut un grand nombre de cristallisations avant que le produit soit privé de coloration rouge. On évite la rouille avec une couche de peinture, ou un enduit de graisse.

Les cristaux ressuyés sont mis de suite dans des barriques de 50 à 500 kilogr. On les vend généralement au poids brut.

Dans une bonne installation la main-d'œuvre est très faible, il faut une douzaine de bras pour la production de 150 tonnes par semaine.

Ateliers de cristallisation français et belges. — En France et en Belgique, on tient beaucoup plus à l'aspect des cristaux et on veut les avoir parfaitement secs. Le travail est donc plus compliqué et plus coûteux.

Les cristallisoirs sont des marmites en fonte de $0^m,60$ de diamètre au plus, et de 225 millimètres de profondeur. Les dimensions les plus normales ont $0^m,40$ à $0^m,50$ de diamètre et $0^m,20$ de profondeur. Les cristaux obtenus sont beaucoup plus beaux et plus purs dans ces petits cristallisoirs que dans les premiers.

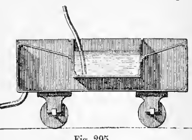
En Allemagne on adopte des dimensions plus considérables.

On fait la distribution des lessives au moyen de tuyaux de caoutchouc. Les marmites sont disposées sur trois étages et même plus : on les sépare par des triangles en fer.

La cristallisation est achevée généralement en 48 ou 72 heures : dans la saison chaude, elle dure parfois jusqu'à cinq jours : mais la formation des derniers jours est presque nulle, on voit parfois même disparaître les cristaux de la surface.

Quand on juge que la cristallisation est achevée, on fait écouler les eaux mères et on détache le pain de cristaux. La disposition suivante est très commode.

Un chariot en tôle légère (fig. 295) circule le long des batteries de cristallisoirs. Au milieu est une caisse remplie d'eau maintenue chaude par un petit jet de vapeur amené par un tuyau en caoutchouc. Les deux extrémités sont couvertes par des grilles en fil de fer de 6 à 8 millimètres. La caisse principale est pourvue d'une tubulure qui déverse dans une rigole aboutissant au réservoir des eaux mères.


Fig. 295.

Les cristallisoirs sont renversés sur la grille ; on crève la croûte cristalline et on laisse couler les eaux mères. Puis on plonge la marmite dans l'eau chaude du compartiment central : la chaleur traversant le métal détermine un commencement de fusion des cristaux, et il suffit de retourner la marmite pour faire tomber le pain, qu'on dépose ensuite sur un égouttoir formé de barreaux en bois de 6 à 8 centimètres laissant entre eux un intervalle égal à leur largeur ; les gouttes d'eaux mères qui tombent se réunissent dans une rigole inclinée garnie de plomb, ayant la même largeur que l'égouttoir et aboutissant au réservoir des eaux mères. L'égouttoir occupe l'axe de l'atelier des cristaux sur toute sa longueur.

Le lendemain les pains sont portés dans des séchoirs chauffés de 15 à 20 degrés, où ils sont concassés au bout de deux jours pour faciliter la dessiccation et le triage des parties de rebut qu'on renvoie à la dissolution. On embarille avant que le sel commence à s'effleurir sérieusement.

Sur le continent on peut rarement fabriquer des cristaux pendant l'été : pour ne pas avoir à embariller les cristaux fabriqués l'hiver au fur et à mesure de leur production, on les dépose en vrac dans des chambres en lambris parfaitement sèches, où ils se conservent parfaitement.

Les expéditions se font en France soit en sacs, soit en barriques.

Pendant quelques années, la compagnie de Saint-Gobain fabriquait, sous le nom de *petits cristaux*, du carbonate de soude cristallisé provenant de lessives oxydées au manganèse et dont on troublait la cristallisation. Ce produit n'eut pas de succès, parce qu'il n'avait pas l'aspect habituel.

Des cristaux de soude anglais fabriqués dans de bonnes conditions avaient la composition suivante :

Carbonate de soude	36,48	36,93
Eau	62,16	62,21
Sulfate de soude	0,94	0,54
Chlorure de sodium	0,42	0,32
	100,00	100,00

Brown.

C'est la composition des meilleurs cristaux de soude, mais les cristaux n° 2 ne titrent que 33 pour 100 au maximum.

Beaucoup de cristaux sont fraudés par une addition exagérée de sulfate de soude dans la lessive, et peuvent en contenir plus de 20 pour 100. Un praticien exercé les reconnaîtra à la plus grande solidité, à la petitesse et à l'irrégularité des cristaux (le sulfate de soude cristallisant en aiguilles et non en rhombes). Mais, pour le public, la forme cristalline ne constitue absolument aucune garantie de pureté. On est seulement sûr que les cristaux ne contiennent ni fer ni sulfure.

RENDEMENT DE LA FABRICATION.

La fabrication du sel de soude par la méthode de Leblanc entraîne des pertes de matières considérables.

Dans la transformation du chlorure de sodium en sulfate, C. R. Wright évalue la perte d'acide sulfurique de 1 à 6 pour 100. Nous avons déjà vu (page 493) que le sel marin ne produit pas non plus la quantité théorique de sulfate. Le meilleur sulfate industriel est à 96 pour 100. Or comme 100 parties de sulfate pur devraient donner 74,65 parties de carbonate pur, soit 43,66 de NaO alcalin, ou 69,01 degrés Descroizilles, le sulfate industriel rendrait théoriquement, au maximum, 71,66 de carbonate pur, ou 66,24 degrés.

Dans les meilleures usines anglaises, on obtient un rendement moyen de 69 à 70 pour 100 de sel à 82°, soit 57,40 degrés. Les fours tournants rendent un peu plus, en moyenne 58°. Dans certaines usines on ne retire que 65 pour 100 de sel à 80°, soit 52,35 degrés. La perte varie donc de 12 à 20 pour 100.

Les principales causes de pertes sont :

L'entraînement mécanique et la volatilisation des matières dans les fours.

La transformation incomplète du sulfate : la perte venant de ce chef est très variable, les fours tournants donnent un meilleur rendement que les fours fixes : dans ceux-ci, les grands fours font perdre plus que les petits. Dans les fours tournants on perd moins de 1 p. 100, dans les fours fixes la perte est estimée par divers auteurs de 1,5 à 9 pour 100.

La formation de composés sodiques inutiles ou insolubles. — Une partie de la soude se retrouve sous forme de sulfure, sulfite, hyposulfite, de cyanure, sulfocyanure, ferrocyanure, de silicates doubles insolubles. Toutefois, le sulfure peut être, en partie, transformé en carbonate par le traitement des lessives à l'acide carbonique. Nous avons vu les procédés créés pour supprimer ou diminuer la production du sulfure et du cyanure.

La quantité de soude transformée en sels insolubles dépend de la nature du charbon et du calcaire : avec la silice, l'alumine et la chaux des cendres, le sodium forme des silicates doubles insolubles. De plus, M. Scheurer-Kestner a trouvé que plus on emploie de calcaire, plus il y a de soude insoluble, ainsi que le montre le tableau suivant :

Calcaire pour 100 de sulfate.	Sodium insoluble.
95	0,39 %
98	0,59
102	0,86
107,5	1,27
111,0	1,30
111,0	1,36

M. Scheurer-Kestner a trouvé que la chaux insolubilise le carbonate de soude (jusqu'à 4,75 et 4,95 pour 100) sans avoir une action sensible sur la soude caustique[1].

Le procédé Mactear, qui réduit l'emploi du calcaire, insolubilise moins de soude.

Le lessivage incomplet de la soude brute. — Les marcs de soude ne sont jamais complètement épuisés : on s'arrête quand ils titrent de 0,5 à 1,5 degré alcalimétrique; cela représente une perte de degré variant entre 0,5 et 3,5 pour 100.

La destruction du carbonate produite par l'action de l'air et de l'eau sur la soude brute. — Ces deux causes, étudiées ci-dessus, peuvent déterminer une perte de 2 à 5 pour 100.

M. Wright estime que la perte totale de sodium pendant la fabrication est d'environ 20 pour 100 se décomposant comme suit :

3,5	provenant	du sulfate non décomposé
5,5	—	de combinaisons sodiques insolubles
1,0	—	de volatilisation dans les fours de fusion
3,5	—	de lessivage imparfait
6,5	—	de l'ébullition et de la calcination.

M. Hargreaves est arrivé à un chiffre plus faible, 14 à 15 pour 100; c'est aussi le résultat obtenu par MM. Mactear et Schaffner.

1. Rammelsberg a trouvé dans les lessives de soude brute, à l'usine de Hermania à Schönebeck, un composé cristallisé qu'il a reconnu pour être la gay-lussite $NaO,CO^2,CaO,CO^2,5HO$. Reidemeister a observé ces cristaux dans les réservoirs de clarification des lessives de soude brute, et dans les pompes servant à élever les lessives à carbonater : ces cristaux se séparent pendant la carbonatation, mais pas dans les lessives carbonatées. On les trouve également sur les parois latérales des chaudières où la lessive est évaporée par la chaleur perdue. Les cristaux les plus purs sont ceux qu'on trouve dans les pompes qui desservent les appareils de carbonatation.

Cette combinaison doit se retrouver à l'état amorphe dans les marcs de soude, et dans les boues de caustification, et compte parmi les causes de perte de soude. Comme, dans la caustification de la soude, les pertes de soude par suite de la formation d'une combinaison sodico-calcaire sont d'autant plus fortes que la lessive de soude est moins étendue, on peut admettre que la formation de la gaylussite est d'autant plus grande dans le lessivage de la soude brute par l'action de la chaux caustique sur les lessives que celles-ci sont plus concentrées.

Les cristaux de gay-lussite ($NaO,CO^2,CaO,CO^2,5HO$) sont décomposés lentement par l'eau froide, rapidement par l'eau chaude.

Wright a trouvé, par des expériences de lessivage, qu'une ébullition prolongée pendant 6 heures détruit les combinaisons insolubles de la soude.

FABRICATION DE LA SOUDE CAUSTIQUE.

Généralités. — Dans les anciennes méthodes de fabrication, on s'attachait à transformer en carbonate de soude la majeure partie des 6 à 12 pour 100 de soude caustique existant dans les lessives brutes. Mais, comme une partie de la soude est employée, dans l'industrie, à l'état caustique, il en résultait cette conséquence irrationnelle que le fabricant dépensait des matières et de la main-d'œuvre pour transformer la soude caustique en carbonate de soude, que le fabricant de savons, par exemple, était d'autre part obligé de caustifier avec de nouvelles dépenses. Ce fut donc un grand progrès quand on commença à mettre sur le marché de la soude caustique sans passer par la transformation préalable en carbonate.

En 1844, la maison Tennant commença à livrer de la soude caustique obtenue au moyen des lessives rouges. On les évaporait et on fondait le résidu avec du salpêtre. Cette production fut abandonnée faute de débouchés.

En 1853, M. Gossage breveta la désulfuration des lessives brutes au moyen d'un courant d'air, l'oxydation des sulfite et hyposulfite de soude par le chlorure de chaux, et la concentration jusqu'à ce que le carbonate fût précipité. L'eau mère oxydée ne donne pas encore de soude blanche, parce que le ferrocyanure n'est pas détruit; mais si on prolonge la fusion ignée, le ferrocyanure est détruit et l'oxyde de fer se réunit au fond du chaudron avec les autres matières insolubles, et la soude devient parfaitement blanche. Ce dernier procédé a été breveté en 1850 par M. Ralston. Dans le même brevet, on trouve indiqué l'emploi d'un jet d'air dans la soude fondue pour remplacer l'action du salpêtre.

La production de la soude caustique a principalement progressé en Angleterre. Autrefois on n'employait que les lessives rouges pour cette fabrication, mais la consommation est trop grande pour que cette source de production suffise et la majeure partie de la soude caustique est fabriquée avec des lessives brutes.

Caustification des lessives brutes. — Lorsqu'on prépare de la soude brute en vue de la fabrication de la soude caustique, on doit chercher à obtenir déjà dans la soude brute le plus de caustique possible; pour cela on augmente, ainsi que nous l'avons vu, la dose de calcaire ou de chaux.

Voici quelques exemples de dosages :

Sulfate de soude	100	100	100	100	100
Calcaire	110	50	100	60	»
Boues calcaires de la caustification	»	125	»	100	200
Charbon menu	60	60	54	60	60
Sels pêchés	»	»	»	5	»

Bien des dispositifs sont employés pour la caustification. L'appareil le plus simple consiste en une vieille chaudière cylindrique coupée en long; le long des parois est un panier en tôle contenant de la chaux vive en blocs. La liqueur est portée à l'ébullition par des jets de vapeur s'échappant d'un tube occupant toute la longueur de la chaudière et alimenté par plusieurs tuyaux pour égaliser la pression. L'agita-

tion produite par la vapeur suffit à brasser le liquide. La chaux, en s'hydratant, tombe en lait qui traverse les trous du panier, tandis que les incuits restent.

En Angleterre, on emploie de préférence un procédé breveté en 1858 par les frères Thomas. Le brassage est produit par un jet d'air et de vapeur passant à travers un faux fond perforé. L'air oxyde du même coup le sulfure, ce qui simplifie le travail. La chaux est chargée dans une cage comme ci-dessus. Les boues sont vidées par une valve, et le liquide caustique, après s'être clarifié dans des bassins de décantation, est décanté au moyen d'un siphon.

Pour la chaux, on doit toujours donner la préférence aux qualités les plus pures. A Widness on a adopté le calcaire de Buxton, cuit dans le four Hoffmann et dont la composition moyenne est :

Eau.	2,868
Sable et résidu insoluble dans HCL.	0,383
Silicate de chaux soluble dans HCL.	1,548
Sulfure de fer.	0,013
Sulfure de fer.	0,093
Sesquioxyde de fer.	0,153
Alumine.	0,103
Sesquioxyde de manganèse.	0,250
Sulfate de chaux.	0,222
Chaux.	91,856
Carbonate de chaux..	1,708
Magnésie.	0,083
	99,280

Mais bien souvent on emploie de la chaux de qualité bien inférieure ne titrant que 85 pour 100 de CaO et encore moins,

Les lessives sont étendues avec des eaux de lavage de boues calcaires jusqu'à la densité de 1,08 à 1,10 (11 à 15° B.) Une lessive plus concentrée ne se caustifie pas complètement à la pression ordinaire. On donne de la vapeur pendant environ une heure et demie. On vérifie que l'opération est achevée à l'aspect de la lessive, et mieux encore en filtrant un échantillon, et vérifiant si une addition d'acide chlorhydrique produit encore un dégagement gazeux.

Procédé Parnell. — MM. E. W. Parnell et Simpson ont imaginé un procédé de caustification sous pression qui permet d'opérer avec des lessives plus concentrées, et par suite d'économiser du charbon. La formation de chaux sodée (NaO,2CaO,HO) n'a pas lieu avec des liqueurs ayant pour densité 1,16 à 1,18 quand on opère à 140 ou 150°. La pression correspondant à cette température ne paraît jouer aucun rôle. Il semble que la chaux a une tendance croissante à se précipiter sous forme de carbonate, à mesure que la température s'élève, et qu'à partir de 145°, elle n'a plus de tendance à se combiner avec la soude.

Parnell emploie une chaudière horizontale (fig. 296) de 10 mètres de longueur sur $2^{m},10$ de diamètre, aux extrémités hémisphériques, de sorte que le corps cylindrique a $7^{m},90$ de long. Deux arbres horizontaux, portés par deux paliers et com-

mandés mécaniquement, sont munis d'un agitateur pour brasser le mélange de lessive et de chaux. Le dessus de la chaudière porte deux ouvertures pour introduire la chaux dans de larges paniers. Ces ouvertures sont fermés par des tampons ajustés, maintenus par la pression de la vapeur. Il y a également deux tuyaux, l'un pour l'introduction, l'autre pour l'échappement de la vapeur. Le tuyau de vidange est au fond, il aboutit aux filtres. On remplit à chaque opération la chaudière aux

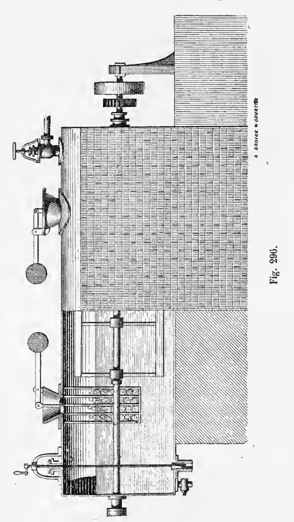


Fig. 296.

deux tiers avec des lessives de densité 1,175, de façon à introduire environ 20 000 litres. On porte la lessive à l'ébullition par la vapeur et l'on inroduit pendant ce temps la quantité de chaux nécessaire. Puis on ouvre davantage la vapeur, et l'on ferme les trous d'homme, qui sont tenus en place par des contrepoids, et bientôt la pression voulue est atteinte. On laisse monter la pression pendant deux heures à trois heures et demie. Pendant ce temps, l'agitateur fait 35 tours par minute. On arrive ainsi à faire une opération en 4 heures. On ouvre alors le tuyau

d'échappement de la vapeur, et on laisse celle-ci s'écouler dans un réservoir plein d'eau qu'elle échauffe.

Pendant la caustification, la lessive est étendue par la vapeur d'eau et sa densité diminue d'environ 0,015. Elle contient par litre 100 à 115 gr. de NaO alcalin, dont 90 à 92 pour 100 à l'état caustique, le reste à l'état de carbonate. Quand on le peut, il est bon de laisser les boues se déposer dans la chaudière sous pression. M. Parnell trouve que le taux de caustique s'élève alors jusqu'à 95 ou 96 pour 100.

L'appareil peut produire par semaine de 6 jours 70 tonnes de soude caustique à 90 pour 100, en trente-cinq opérations. On consomme en moyenne 712 kilogr. de chaux pour 1 tonne de soude caustique à 70 pour 100 provenant de soude brute de four tournant qui contenait 18 NaO,HO pour 100 de NaO alcalin total.

On laisse accumuler sur les filtres la chaux de deux ou trois opérations avant de la laver. Elle est ensuite utilisée à la place de calcair dans les fours à soude. Elle contient d'habitude 50 pour 100 d'eau et, quand le travail est bon, seulement 2 à 3 pour 100 de chaux et tout au plus 2 pour 100 de soude. Un échantillon exceptionnellement bon de la *Desoto Alkali* Cy à Widness avait pour composition :

CaO,CO^2.	43,60
CaO.	2,52
NaO.	0,43
Eau, sable, etc. (p. diff.)	53,45
	100,00

Ce procédé de caustification sous pression est économique, puisque l'on n'a pas à évaporer la moitié de l'eau que comporte l'ancienne méthode. Voici quelques analyses des produits de l'appareil Parnell :

Densité de la lessive caustique.	1,157	1,178	1,555
Taux de caustique	90,7	80	91,9
Boues lavées :			
CaO,CO^2..	38,10	30,70	39,85
CaO.	5,82	13,66	6,50
NaO.	0,37	0,50	0,19
Eau, etc.	55,71	55,14	53,46
	100,00	100,00	100,00

Lorsqu'on opère non pas avec les lessives brutes, mais avec les lessives rouges, la marche est la même : il convient de détruire préalablement les sulfures puis de caustifier. Mais naturellement la dose de chaux à employer est moindre, puisque la soude caustique s'est concentrée dans ces lessives rouges.

Les lessives brutes de la soude des fours tournants de J. Muspratt and Sons à Widness, dont nous avons indiqué la composition moyenne page 598 ont donné en février 1880 des lessives rouges, qui ont été oxydées et caustifiées. Le tableau suivant indique leur composition.

	Grammes par litre.			
	Lessive de soude brute.	Eaux rouges.	Eaux rouges oxydées par le procédé Pauli.	Eaux rouges caustifiées par le procédé Parnell à 3 atmosphèr.
Soude totale (NaO)	191,280	189,630	158,800	116,850
NaO sous forme de carbonate	149,270	106,300	81,430	14,440
NaO sous forme d'hydrate	42,010	83,330	77,380	102,410
Carbonate de soude	255,200	181,790	139,220	24,690
Hydrate de soude	54,200	107,520	99,840	132,140
Chlorure de sodium	9,719	26,413	19,481	12,650
Sulfate de soude	2,953	11,809	9,143	7,204
Sulfite de soude	0,306	5,603	1,126	2,396
Hyposulfite de soude	1,457	6,085	9,693	2,948
Sulfure de sodium	4,188	8,424	2,262	2,507
Sulfate de soude total calculé	13,507	44,398	31,953	19,767
— total trouvé	13,496	44,888	32,694	19,614
Ferrocyanure de sodium	0,710	2,280	1,500	0,280
Silice, alumine, sesquioxyde de fer	5,118	6,700	4,610	0,960
Densité	1,279	1,290	1,235	1,170

Les eaux rouges sont un peu étendues par la condensation de la vapeur employée à la purification des sels bruts : le tableau suivant, où l'on rapporte tout à 100 grammes de soude alcalin (NaO), fait donc mieux voir la marche des phénomènes.

	Pour 100 de soude alcaline.			
	Lessives de soude.	Eaux rouges.	Eaux rouges oxydées.	Eaux rouges caustifiées.
NaO sous forme d'hydrate	21,940	43,950	48,730	87,640
Chlorure de sodium	5,082	13,929	12,268	10,826
Sulfate de soude	1,546	6,227	5,758	6,165
Sulfite de soude	0,160	2,955	0,709	2,051
Hyposulfite de soude	0,753	3,209	6,104	2,523
Sulfure de sodium	2,193	4,442	1,424	2,146
Sulfate total calculé	7,074	23,413	20,122	16,917
— total trouvé	7,074	23,672	20,588	16,786
Ferrocyanure de sodium	0,371	1,202	0,945	0,240
Silice, alumine, sesquioxyde de fer	2,675	3,533	2,903	0,822

Ainsi, pendant l'oxydation, une partie du sulfure passe à l'état d'hyposulfite, et pendant la caustification par le procédé Parnell, l'hyposulfite est en partie transformé en sulfure et sulfite. La chaux employée précipite de la silice, de l'alumine et du fer, ainsi qu'une partie des cyanures.

Filtration des lessives caustiques. — Il existe un grand nombre de types de filtres pour séparer la lessive caustique de la boue calcaire. Les meilleurs consistent en un bassin en pierres ou en fonte ayant 6 mètres de longueur, 3,75 de largeur et 1,50 de profondeur, reposant sur des piliers en maçonnerie. Sur le fond est une grille formée de barreaux en fonte découpés de façon à laisser circuler les liquides; au-dessus sont des briques réfractaires écartées de 5 millimètres. Sur les briques reposent un lit de silex parfaitement lavés et nettoyés, puis une couche de coke en gros morceaux, puis de plus petits, et sur le tout du gros sable. La couche filtrante a une hauteur totale de 45 centimètres, laissant 1,05 pour les dépôts : on la recouvre d'une série de plaques en tôle perforée, pour empêcher que le sable ne vienne se mêler à la boue quand on l'enlève à la pelle.

On filtre sous l'action du vide, en ayant soin d'intercaler entre le filtre et le pompe un réservoir clos assez grand pour contenir tout le liquide d'une opération. Ce réservoir est placé au-dessus des réservoirs de dépôt et des chaudières de caustification. Il est muni en bas d'un robinet de vidange, en haut d'un robinet pour la rentrée de l'air, et d'un niveau d'eau. Avec les bons filtres il faut deux heures et demie à trois heures pour filtrer, et laver les boues et les sécher jusqu'au point où elles se fendent de toutes parts. Pendant la filtration on doit boucher toutes les fissures par lesquelles l'air tendrait à passer.

Voici quelques analyses de boues calcaires d'après Jurisch.

$CaO.CO^2$	43,00	40,75	35,882
CaO,HO	11,22	7,77	1,533
NaO,2CaO,HO	0,95	7,68	10,465
NaO,HO	0,20	0,30	3,004
HO	44,56	43,34	46,380
Fe^2O^3	»	»	2,115
Al^2O^3	»	»	0,015
Sable et charbon.	»	»	0,060
	99,93	99,82	99,454
CaO totale.	9,05	10,36	7,265
NaO totale.	0,46	2,71	5,707
HO totale.	47,42	46,02	48,410

Une tonne de soude caustique à 70 pour 100 contient en moyenne 670 kilogr. NaO à l'état d'hydrate, et 30 kilogr. à l'état de carbonate. En admettant que la lessive brute employée ne contenait pas de soude caustique, les 670 kilogr. de NaO ont exigé 605 kil., 16 de chaux anhydre, et produit 1080 kil., 64 de carbonate de chaux. Or la composition moyenne des boues calcaires étant :

CaO,CO^2.	44,00
CaO.	3,00
NaO.	0,75
HO.	50,00
Matières étrangères.	2,25
	100,00

Il en résulte que pour 1 tonne de soude à 70 pour 100, les boues contiennent :

CaO,CO^2.	1080,64 kil.
CaO.	73,68
NaO.	18,42
Eau.	1228,00
Matières étrangères. .	55,26
	2456,00

Ainsi il faut employer 605,16 + 73,68 = 678,84 kilogr. CaO ; et, comme de bonne chaux ne contient en moyenne que 92 pour 100 de CaO, cela correspond à 738 kilogr. de chaux.

Ce calcul suppose que la lessive était absolument carbonatée, mais, comme il y a toujours une certaine proportion de soude caustique atteignant, quand on fait le mélange en vue de la soude caustique :

20 p. 100	dans la soude des fours tournants
30	— à réverbère
40	dans les lessives rouges,

les proportions à employer doivent être réduites à 590 kilogr., 517 et 443.

Ce sont les chiffres théoriques, ils sont toujours dépassés dans la pratique, et l'on emploie au moins 600 kilogrammes de chaux. Quand le brassage est mal fait, on va parfois jusqu'à 1000 kilogrammes qui produisent 3620 kilogrammes de boues retenant au moins 26 kilogrammes de soude.

Concentration des lessives caustiques. — La liqueur est bien clarifiée avant d'être envoyée aux chaudières de concentration. On emploie d'habitude des bassins de dépôt circulaires de 3 mètres de diamètre sur 2^m,40 de profondeur. Quatre de ces bassins suffisent pour une production hebdomadaire de 60 tonnes de soude à 70 pour 100. Ces bassins sont situés à un niveau assez élevé pour alimenter directement les chaudières de concentration. On décante les liquides clairs au moyen d'un siphon en caoutchouc ou en fer.

On a proposé, pour économiser la chaleur, de commencer à concentrer les lessives en vases clos afin d'utiliser la vapeur produite. Ce procédé, peu employé d'ailleurs, n'est pas à recommander, parce que les lessives ont une grande tendance à mousser. On concentre le plus souvent dans trois chaudières-bateaux, en tôle ou en fonte disposées par gradins, dont les deux premières alimentées de lessives faibles sont chauffées par des chaleurs perdues et la dernière ou *chaudière forte* est généralement pourvue d'un foyer spécial.

Dans la chaudière forte, le liquide éprouve une ébullition violente, il faut donc la recouvrir de toits mobiles en tôle pour éviter les projections.

La concentration n'est généralement poussée dans les chaudières faibles que jusqu'à la densité 1,18, afin de ne pas avoir à pêcher les sels dans ces chaudières. Dans les chaudières fortes, on atteint la densité de 1,35 à 1,36 (37 à 38 B.), et la température d'ébullition s'élève à 138°. Pendant cette concentration, il se sépare du carbonate, du sulfate et du chlorure de sodium, entraînant un peu de soude

caustique. Ces sels sont pêchés, puis le contenu de la chaudière est envoyé dans les bassins de clarification.

La composition de ces sels pêchés est la suivante :

Matières insolubles	1,00
Eau	30,00
Sulfate de soude	27,00
Sulfite et hyposulfite	3,00
Sulfure de sodium	0,10
Chlorure de sodium	6,00
Carbonate de soude	23,00
Hydrate	9,00
	99,00

On récolte de 200 à 250 kilogrammes de ces sels pour 1 tonne de soude caustique produite, et on les emploie dans le mélange pour soude en tenant compte du sulfate qu'ils contiennent. Les boues des bassins de clarification ont pour composition, d'après M. Davis :

Matières insolubles surtout FeS	1,143	0,867
Sulfure de sodium	traces	0,077
Hyposulfite de soude	0,316	0,146
Sulfite	2,734	1,013
Sulfate	9,768	5,772
Chlorure de sodium	37,674	60,443
Silicate et aluminate	traces	traces
Carbonate	15,052	5,683
Hydrate	13,440	10,773
Eau par différence	19,873	15,226
	100,000	100,000

Ces boues sont trop riches en sel marin pour être ajoutees au mélange pour soude. On peut les mettre dans les bains de lessivage.

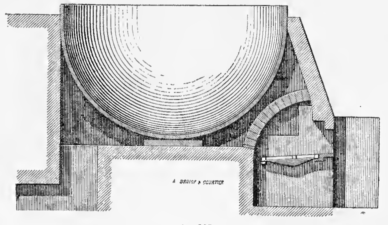
Souvent on ajoute dans les chaudières de concentration du nitrate de soude pour commencer à oxyder le sulfure lorsque les lessives n'ont pas subi de traitement désulfurant. D'après M. Davis, bien avant la température de 138°, le nitrate produit un dégagement d'ammoniaque, et il se forme surtout de l'hyposulfite et très peu de sulfure ; à 152° l'hyposulfite se transforme en sulfite qui se sépare sous forme d'écume blanche. Vers 182°, il ne se dégage presque plus d'ammoniaque, mais de l'azote pur, les réactions sont indiquées par les formules suivantes :

$$4NaS + NaO,AzO^5 + 3HO = 2NaO,S^2O^2 + 3NaO,HO + AzH^3$$
$$4NaO,S^2O^2 + 3NaO,HO + NaO,AzO^5 = 8NaO,SO^3 + AzH^3$$
$$5NaO,SO^2 + NaO,AzO^5 + HO = 5NaO,SO^3 + NaO,HO + Az.$$

La première réaction peut seule se passer dans les chaudières de concentration. Ainsi on peut y transformer le sulfure en hyposulfite en employant un équivalent de nitrate pour quatre de sulfure.

M. Parnell commence par concentrer les lessives caustiques jusqu'à 121°. Cette évaporation se fait sans trop de mousses, parce qu'une partie des cyanures est décomposée pendant la caustification sous pression, aussi se dégage-t-il plus d'ammoniaque pendant la concentration. Arrivé à ce point on ajoute assez de nitrate de de soude pour détruire tout le sulfure, et on évapore ensuite jusqu'à 139°. On laisse tomber le feu et on pêche les sels déposés.

Concentration finale et fusion de la soude. — Les liqueurs concentrées et clarifiées sont enfin écoulées ou transportées dans les chaudrons de fusion. Ces chaudrons en fonte ont une forme hémisphérique ayant $2^m,75$ de diamètre et $1^m,65$ de profondeur. La fonte a pour épaisseur 50 à 75 millimètres au fond. Chaque chaudron pèse environ 6500 kilogrammes et fournit une cuite de 10 tonnes de soude



Fig, 297.

caustique. La fig. 297 représente la disposition du chaudron dans son fourneau. Le chaudron est protégé par une voûtelette contre le rayonnement direct du foyer : on le fait tourner de temps en temps pour répartir l'usure sur toute la surface, cependant, malgré toutes les précautions, on a toujours à redouter la rupture de la fonte. Afin de faciliter le travail de tourner les chaudrons, on les fait reposer sur une plaque de fonte. Les chaudrons s'usent généralement à un niveau de 30 à 60 centimètres au-dessus du fond. Il se produit de petites excavations rondes de 6 à 12 millimètres de profondeur. MM. Brunk et Grabe ont observé qu'un chaudron en fonte où de la soude avait été longtemps maintenue au rouge sombre, était attaqué sur l'épaisseur du doigt, et que la fonte était transformée en une masse friable consistant essentiellement en feuillets cristallins foncés d'un violet bleu ayant la composition suivante :

Fe^2O^3	88,01	97,92
Mn^2O^3	1,61	1,66
HO	10,11	10,30

et ayant par suite pour formule Fe^2O^3,HO.

Vers la fin de l'opération, on recouvre le chaudron avec un couvercle en tôle suspendu à une chaîne passant sur une poulie et muni d'une petite porte pour introduire le nitrate.

Les liqueurs caustiques sont chauffées à l'ébullition jusqu'à 160°. Entre 145 et 160° il se forme une écume noire que l'on doit enlever soigneusement si l'on veut obtenir de belle soude caustique à 70 pour 100. La composition de ces écumes est assez variable, elle est sensiblement représentée par les chiffres suivants :

	Écumes de lessives oxydées à l'air.	Écumes de lessives oxydées au nitrate.	Composition moyenne.
Carbonate de soude.	15,408	13,013	14,00
Hydrate	20,800	17,672	18,00
Sulfate.	6,831	5,577	7,00
Sulfite.	51,408	57,120	53,00
Chlorure.	5,265	6,172	5,50
Silicate	0,225	traces	0,25
Aluminate. . . . :	traces	traces	traces
Sulfure de fer. . .	traces	traces	0,25
	100,076	99,700	98,00
	Lunge	Lunge	Lomas

Ces écumes sont employées dans le mélange pour soude brute.

A 155° la liqueur bout rapidement et prend une teinte foncée. Si l'on veut fabriquer de la soude caustique riche, on laisse tomber le feu quand la température atteint 160°, on laisse reposer 24 heures et on pêche les sels, qui se déposent et ont la composition suivante :

Oxyde de fer	1,054
Hyposulfite de soude	0,442
Sulfite	3,603
Sulfate	1,146
Chlorure	41,535
Silicate de soude.	0,174
Aluminate.	0,544
Carbonate.	11,488
Hydrate.	19,840
Eau.	20,174
	100,000

Ce travail n'est absolument nécessaire que pour obtenir de la soude à 70 pour 100. On recommence à chauffer à 180° : l'hyposulfite se transforme partiellement en sulfite, sulfate et sulfure sous l'influence de l'air, sans exiger l'action de réactifs oxydants :

$$NaO,S^2O^2 + NaO,HO + 2O = 2NaO,SO^2 + HO$$
$$NaO,S^2O^2 + NaO,HO = NaS + NaO,SO^3 + HO$$

A cette température la soude tend à déborder. Il faut alors remuer soigneuse-

ment pour faire tomber les écumes, et faciliter l'ébullition, sans cela le contenu des chaudrons pourrait être brusquement projeté.

Un peu au-dessous de 200° l'ébullition se calme et devient presque insensible. Il n'y a pourtant encore à 205° que 60 pour 100 de soude caustique, à 238° le taux s'élève à 77,5 pour 100 dans les soudes riches, et 82,5 à 260°. Il continue de se produire une très légère ébullition qui projette de fines gouttelettes de soude, et il se dégage des vapeurs ammoniacales. Les cyanures se détruisent, avec dégagement d'azote et séparation de graphite qui vient nager à la surface. D'après M. Thalheim, une partie du graphite proviendrait également de l'attaque de la fonte par la soude caustique.

Le chaudron est alors hermétiquement couvert, et on active le feu jusqu'à ce que le sel soit porté au rouge (*cleared*). Pendant la fusion ignée de la soude, on procède à l'oxydation du sulfure de sodium qui reste, et maintient du fer en solution, soit au moyen du nitrate de soude, soit au moyen de l'air comprimé.

Quand on emploie le nitrate de soude, il en faut de 15 à 20 kilogrammes par tonne de soude pour l'oxydation dans les chaudières et le chaudron. La réaction est extrêmement violente aux premiers kilogrammes ajoutés, puis elle s'affaiblit; on cesse d'ajouter du nitrate quand un échantillon de soude refroidi en plaque mince et arrosé d'acétate de plomb ne paraît presque plus brun par transparence. L'opération dure de 5 à 6 heures.

L'oxydation par l'air se fait avec des pompes à basse pression : on emploie des machines soufflantes ordinaires dont le cylindre a 35 à 40 centimètres de diamètre, et dont on peut faire varier la vitesse. Il faut avoir grand soin de purger d'eau toute la conduite avant de souffler, car une petite quantité d'eau introduite dans la soude fondue déterminerait une explosion très dangereuse. La pompe comprime l'air dans un tuyau de 75 millimètres sur lequel sont branchés, par l'intermédiaire de robinets, des tubes de 25 millimètres qui desservent chaque chaudron : ces tubes se terminent au fond du chaudron par des pommes d'arrosoir sphériques. Le soufflage dure environ trois heures dans le cas de lessives déjà oxydées partiellement, sinon il faut le prolonger jusqu'à huit heures et même davantage. On emploie en moyenne 700 à 850 mètres cubes d'air par tonne de soude. On reconnaît que l'opération est achevée en opérant comme ci-dessus.

Si l'on a dépassé la limite, c'est-à-dire si tout le sulfure est oxydé, il peut se produire un peu de manganate de soude qui colore la soude en vert. On remédie à cet inconvénient soit en ajoutant un peu de soude fondue non oxydée prélevée dans un chaudron voisin, soit en jetant dans la matière quelques morceaux de soufre ou d'hyposulfite de soude.

On admet que la moitié du nitrate projeté dans les chaudrons se transforme en soude utile.

Quand l'oxydation est complète, on prélève un échantillon et l'on y dose l'alcali total ; cet échantillon doit avoir de 2 à 5 degrés de plus que la soude à obtenir. Si l'on veut de la soude à 70 pour 100, il doit titrer 72 fort. On obtient facilement 75 pour 100 de caustique en dirigeant soigneusement toutes les opérations, et ayant soin de bien laisser déposer les sels étrangers.

Quand le titre alcalimétrique est trop élevé, par exemple quand on veut de la soude à 60 pour 100, on abaisse le titre avec du sel marin, introduit peu à peu

pour éviter une trop violente déflagration. On laisse ensuite reposer huit heures, pour que le fer et l'aluminate de soude aient le temps de tomber au fond.

La soude est bonne maintenant à embariller dans des tambours en tôle mince ayant $0^m,508$ de diamètre, $0^m,722$ de hauteur intérieure et 0,775 en dehors avec les deux cercles de renfort.

On les remplit au moyen d'une grande cuiller que l'on verse dans une petite rigole en tôle formant entonnoir au-dessus de l'ouverture centrale du tambour. Il faut remplir les tambours lentement, sans cela il se fait au centre, par refroidissement, une cavité qui représente presque le dixième de la capacité totale. Chaque tambour pèse 9 à 10 kilogr. et contient 300 kilogr. de soude.

Un chaudron fournit trente tambours.

Quand un tambour est rempli, on soude à l'étain toutes les ouvertures.

Voici la composition de bonne soude à 60 et 70 pour 100:

	Soude blanche à 60 p. 100.	Soude blanche à 70 p. 100.
Hydrate de soude	72 — 75	82 — 89
Carbonate	2,0	4,0
Sulfate.	5,0	5,0
Sulfite.	trace	trace
Silicate	0,30	0,25
Aluminate.	trace	trace
Chlorure de sodium	19,0	6,0

Il faut prendre soin, en vidant un chaudron, de ne verser dans les tambours que la soude claire. Le résidu ou fond (*bottoms*) contient de l'oxyde de fer, de la silice et de l'alumine. On l'embarille à part, ou bien on le coule en plaques pour le traiter conjointement avec les dépôts caustiques. Il titre ordinairement 56 à 57 pour 100, parfois jusqu'à 62. Souvent on redissout ce résidu, on laisse déposer le silico-aluminate et on concentre pour fabriquer la soude jaune (*cream caustic*).

La soude caustique ainsi fabriquée est blanche (*white caustic*), on la vend à deux degrés : 94/95° Descroizilles, ou 60 degrés anglais, et 109/110° Descroizilles, ou 70 degrés anglais.

On compte dans l'essai tout ce qui est alcalin, mais il est admis qu'une soude caustique ne doit pas contenir plus de 2 ou 3 pour 100 de carbonate.

En Allemagne on ne dose que le caustique, mais on le transforme par le calcul en NaO,CO^2, suivant la signification des degrés allemands.

Le tableau suivant indique la composition de la soude caustique blanche.

	SOUDES ANGLAISES.											
	A 60°.	A 60°.	A 70°.	A 70°.	A 60°.	A 60°.	A 70°.	A 70°	A 70°.	A 60°	A 60°.	A 70°.
Hydrate de soude	72,774	75,246	85,840	89,600	75,00	72,89	87,73	87,50	85,71	75,21	72,65	86,10
Carbonate.......	1,419	2,536	4,686	2,481	1,30	9,20	3,45	3,68	5,4	5,38	9,82	3,69
Chlor. de sodium.	18,000	17,400	6,522	2,919	9,80	»	7,23	6,89	5,60	11,32	12,22	3,90
Sulfate de soude.	6,462	4,398	4,526	3,419	10,38	14,90	1,00	1,32	2,10	3,41	2,00	2,60
Sulfite	»	»	»	»	0,80	»	»	»	»	»	»	»
Sulfure	0,065	0,027	0,025	0,025	0,50	»	»	»	»	»	»	»
Silicate	0,304	0,297	0,465	0,304	0,44	»	»	»	»	»	»	»
Albuminate	traces	traces	traces	traces	0.31	»	»	»	»	»	»	»
Eau	»	»	»	»	1,47	1,55	0,59	0.68	1,11	4,58	3,31	3,71
Mat. insolubles..	»	»	»	»		1,48	»	»	»	»	»	»
Total....	99,822	99,904	100,062	99,748	100,00	100,00	100,00	100,07	100,00	99,90	100,00	100,00
Degré caustique.	89,5	92.0	107,2	109,7	92,0	89,2	107,4	107,1	105.0	92,0	89,3	105,4
Degré carbonate.	1,0	2,3	4,3	2,3	1,4	8,5	3,2	3,4	5,7	5,2	9,1	3,4
Degré total......	90,5	94,3	111,3	112,0	93,4	97,7	110,6	110,5	110,7	97,2	98,4	108,8
	DAVIS.				RENNER.		TISSANDIER.					

La maison Gaskell et Cie de Widners a fabriqué pendant quelques années de la soude cristallisée très pure en versant dans des cristallisoirs en fonte mince de la soude concentrée jusqu'à ce que le point d'ébullition atteignît 177° et la laissant refroidir jusqu'à 90° à l'abri de l'air. Ces cristaux avaient pour composition :

NaO.	50,5
HO	47,2
NaO,S^2O^2	0,5
NaCl . . . . , ...	1,8

Fabrication de la soude caustique jaune. — La soude caustique jaune (*cream caustic*) est une qualité un peu moins pure et moins déshydratée. On la prépare indifféremment avec les lessives brutes, ou avec les lessives rouges, mais principalement avec ces dernières ou avec un mélange des deux.

Les lessives rouges ne sont pas préalablement caustifiées. Après les avoir laissées se clarifier complètement on les concentre jusqu'à la densité de 1,35 (38° B.) dans des chaudières appropriées, munies d'un foyer spécial. La température atteignant 125°, on laisse refroidir, et l'on pêche les sels qui se sont séparés, puis on recommence à chauffer jusqu'à ce qu'on ait atteint la densité 1,470 (46 degrés B.), qui correspond à la température de 132 degrés; on ajoute le nitrate (120 à 150 kil. par tonne de soude), puis on laisse déposer de nouveau, jusqu'à ce que la liqueur soit bien claire, et on verse la soude dans les chaudrons à soude caustique, où l'on continue la concentration jusqu'à ce que l'ébullition cesse; la soude titre alors 60 pour 100 environ. Pendant cette opération, il se dégage d'abondantes vapeurs ammoniacales.

On ne rajoute généralement pas de nitrate dans les chaudrons : l'oxydation à l'air ne peut être employée parce qu'on ne fait pas subir à la matière la fusion ignée.

On verse tout le contenu du chaudron dans les tambours sans le laisser déposer préalablement. La coloration, due à l'oxyde de fer, est très variable. Si elle est trop prononcée, on est obligé de vendre la soude au rabais. La soude jaune contient d'habitude 5 pour 100 de carbonate, 7 de chlorure de sodium, 2 de sulfate et 15 d'eau.

Rendement. — Quand on transforme directement la soude brute en soude caustique, on retire en moyenne 54 à 57 parties de soude à 60 pour 100 de sulfate, y compris les dépôts caustiques qui représentent 9 à 11 pour 100 de soude. Avec les lessives rouges, ils atteignent 12 à 14 pour 100.

D'après M. Morisson, on dépense les quantités suivantes de combustible pour une tonne de soude caustique :

Charbon de mélange pour la soude brute . . .	1000 kilogr.
pour le foyer.	2000 —
les chaudières de concentration	2000 —
le chaudron.	1000 —
la machine à vapeur	500 —
	6500 kilogr.

La consommation de nitrate est 2,5 à 2 pour 100.

Voici, d'après cet auteur, le prix de revient de la soude caustique à 60 pour 100 rendue à bord à Liverpool :

Houille	6500 kilogr.	à	8 fr.	75	la tonne	56 fr.	87
Sulfate	1850 —		81	25	—	150	50
Calcaire	1100 —		8	50	—	9	13
Chaux	550 —		25	00	—	13	75
Sel	150 —		16	15	—	2	50
Nitrate	18 —		316	66	—	6	25
Main-d'œuvre						50	»
Eau						1	85
Emballage						20	»
Chargement et frais de magasin.						18	75
Frais généraux						6	75
Intérêt du capital, assurance.						20	»
						355	65

UTILISATION DES MARCS DE SOUDE

GÉNÉRALITÉS.

La *charrée* ou *marc de soude* (*taukwaste* ou *vatwaste, sodaäscher* ou *sodaschlamm*) contient à peu près tout le soufre du sulfate de soude mis en œuvre. La perte de ce soufre constitue un des grands inconvénients de la méthode de Leblanc; d'autre part, les marcs n'offraient jusqu'à ces derniers temps que très-peu d'applications et n'étaient qu'une source de graves embarras pour les fabricants.

Pendant longtemps, ces marcs de soude étaient simplement enfouis dans le sol ou disposés en remblais à la surface. Dans ce dernier cas, on avait soin de les tasser fortement et de les recouvrir d'une couche d'argile battue, afin d'intercepter le mieux possible l'accès de l'air et des eaux pluviales, pour ralentir l'oxydation. En effet, le marc de soude subit une altération rapide sous l'influence de l'air. L'oxygène et l'acide carbonique secs décomposent le sulfure de calcium avec formation de carbonate de chaux et de soufre; celui-ci peut s'enflammer si la réaction élève suffisamment la température des tas, et il se dégage abondamment de l'acide sulfureux. L'acide carbonique et l'eau décomposent le sulfure de calcium en donnant finalement du carbonate de chaux et de l'hydrogène sulfuré. Le soufre libre réagit à son tour pour former des polysulfures et du sulfhydrate de sulfure avec le concours de l'hydrogène sulfuré; ces composés solubles entraînés par les eaux de pluie empoisonnent les sources et cours d'eau qu'ils atteignent. Finalement les marcs de soude donnent du sulfate et du carbonate de chaux; mais il faut un temps très long, ainsi que le montrent les analyses de M. Naville faites sur des échantillons prélevés à différentes profondeurs dans un tas de marcs de soude abandonné depuis une soixantaine d'années à l'usine de Plan d'Aren.

	0m,50	1m,00	1m,50
CaO,CO^2	53,14	59,00	52,77
CaO,SO^3	17,87	14,24	11,11
CaO,SO^2	0,65	1,53	3,10
CaO,S^2O^2	0,80	1,00	2,89
Sulfures calculés comme CaS.	0,00	0,06	0,04
Insoluble dans HCl	10,10	8,17	10,91
Eau	10,26	8,64	8,14
Non dosé, alumine, fer, etc.	7,18	7.56	11,04
	100,00	100,00	100,00

Warrentrapp a proposé d'utiliser les charrées, après un certain temps d'exposition à l'air, pour préparer un sol uni dans les ateliers, pour l'établissement de chaussées ou de murs de bâtiments. Pour cela, on les arrose avec de l'eau, et on les pilonne fortement par couches minces ; le tout est solidifié en trois ou quatre jours. Pour les ateliers ou les sentiers où ne circulent pas de chariots, la charrée produit un résultat satisfaisant, mais on ne peut l'utiliser sans un empierrement dans les routes fréquentées par les voitures. Les murs se gonflent sous l'influence de l'humidité atmosphérique et finissent par tomber, surtout sur les faces exposées à la pluie.

D'après Kopp, les résidus complètement oxydés constituent un excellent amendement pour les terrains humides, marécageux et acides : on peut aussi les employer utilement sur les terres très fortes.

Suivant Aspdin, on obtiendrait un excellent ciment en ajoutant aux résidus 1/7 de leur poids d'argile finie et faisant filtrer le mélange, pour le réduire ensuite en poudre. Le procédé ne doit pas être bon, car on ne trouve pas de ce produit dans le commerce.

Jullien a proposé d'utiliser les marcs de soude pour la préparation de l'hyposulfite de chaux.

Townsend et Walker traitent le liquide provenant du lessivage des marcs oxydés par le sulfate de soude, et ils en retirent de l'hyposulfite de soude ; le résidu est du sulfate de chaux contenant un peu de sulfite et d'hyposulfite qu'on utilise dans la fabrication du papier à la fois comme gypse et comme antichlore.

Ces différents procédés ne peuvent utiliser qu'une minime proportion des marcs de soude, aussi n'ont-ils qu'une valeur secondaire en présence des méthodes de régénération que nous allons étudier.

Régénération du soufre sous forme d'hydrogène sulfuré. — L'idée qui paraît la plus simple est de traiter les marcs par de l'acide chlorhydrique étendu, et de brûler l'acide sulfhydrique produit, pour produire de l'acide sulfurique, et de laisser écouler le chlorure de calcium relativement inoffensif. Mais tout l'acide chlorhydrique produit dans la fabrication du sulfate de soude ne suffirait pas pour décomposer les marcs de soude, et d'autre part la combustion de l'hydrogène sulfuré donnerait un gaz sulfureux trop pauvre pour être utilisé dans les chambres de plomb, d'autant que la présence de l'acide carbonique gêne beaucoup les réactions. En effet, si nous nous reportons aux tableaux de la page 603, nous voyons que les charrées contiennent au moins 60 de carbonate de chaux pour 100 de sulfure de calcium ; par suite l'action de l'acide chlorhydrique dégagera $26^{kil},40$ d'acide carbonique pour $47^{kil},22$ d'hydrogène sulfuré, soit en volumes $15^{v},17CO^2$ pour $30^{v},66HS$, ou environ 50 d'acide carbonique pour 100 d'hydrogène sulfuré. Pour transformer l'hydrogène sulfuré en acide sulfurique, il faut un peu plus de quatre équivalents d'oxygène. Le mélange le plus pur qui pourrait entrer dans les appareils de combustion serait théoriquement :

HS	2 vol.
CO^2 correspondant	1
O	5,13
Az	20,52
	28,65

L'acide sulfureux provenant de l'acide sulfhydrique et le remplaçant volume pour volume n'entre dans le mélange que pour la proportion de 7,01 pour 100.

L'acide sulfureux ainsi obtenu pourrait tout au plus être utilisé pour la fabrication des hyposulfites ou sulfites.

Si, comme le proposait Gossage, on décompose le sulfure de calcium par l'acide carbonique, la difficulté sera encore plus grande. Aussi Gossage avait eu l'idée de faire absorber par de l'eau dans une tour à coke l'acide sulfureux provenant de la combustion de l'hydrogène sulfuré et de l'oxyder dans d'autres tours par un courant d'air, ou de le chasser en portant l'eau à la température de 65° pour l'envoyer aux chambres de plomb.

Peut-être le procédé Roessler pourrait-il être employé dans certains cas.

Pour utiliser l'hydrogène sulfuré produit par le procédé Gossage de réaction de l'acide carbonique sur la charrée, on a essayé de le faire absorber par des oxydes ou sels métalliques, comme dans l'industrie du gaz pour en retenir le soufre ; mais la réaction est trop lente.

Un procédé d'extraction du soufre qui paraît simple consiste à faire réagir l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré :

$$2HS + SO^2 = 3S + 2HO.$$

Malheureusement la réaction donne du soufre à l'état tellement divisé qu'il est presque impossible de le séparer complètement par filtration ou décantation. De plus, une partie du soufre reste à l'état soluble. D'après MM. Stingl et Morawski, ce soufre perdu est sous forme d'acides tri, tétra et pentathionique :

$$2HS + SO^2 = 3S + 2HO.$$
$$3SO^2 + HS = S^3O,^5HO + S$$
$$4SO^2 + 3HS = S^4O,^5HO + 2HO + 3S$$
$$SSO^2 + 5HS = S^5O^5,HO + 4HO + 5S.$$

Cette réaction de l'acide sulfureux sur les sulfures ou l'hydrogène sulfuré a été utilisée d'une façon très heureuse par MM. Schaffner et Helbig en empêchant la formation des acides thioniques, ainsi que nous le verrons plus loin.

Procédés Schaffner et Mond. — M. Schaffner et M. Mond ont imaginé presque à la même époque deux procédés de régénération du soufre basés identiquement sur la même réaction, à savoir sur la transformation par oxydation du soufre en composés solubles, d'où on le sépare par l'action d'un acide.

Sous l'action lente de l'air atmosphérique, le sulfure de calcium des marcs de soude se transforme en hyposulfite de soude et en polysulfures et sulfhydrate de sulfure. Voici d'après M. Schaffner les réactions qui leur donnent naissance.

L'oxygène réagissant sur le protosulfure commence par former du bisulfure et de l'hyposulfite :

$$(1)\quad 2CaS + O = CaO + CaS^2$$
$$(2)\quad CaS^2 + 3O = CaO,S^2O^2.$$

L'hyposulfite, sous l'influence d'une oxydation prolongée, et sans doute de la

chaleur développée dans les tas, se transforme partiellement en soufre, sulfite et sulfate :

$$(3)\quad CaO,S^2O^2 = CaO,SO^2 + S$$
$$(4)\quad CaO,SO^2 + O = CaO,SO^3.$$

Ces deux corps resteront, pendant le lessivage, en grande partie insolubles, et constitueront une perte de soufre.

L'acide carbonique réagissant sur les marcs donne lieu à une production de soufre et d'hyposulfite :

$$(5)\quad CaS + CO^2 + O = CaO,CO^2 + S$$
$$(6)\quad 2CaS + CO^2 + 4O = CaO,CO^2 + CaO,S^2O^2.$$

L'humidité intervenant, il se produit de l'hydrogène sulfuré, qui donne lieu en s'oxydant soit à la production de soufre, et par suite de polysulfures, soit à celle de sulfhydrate de sulfures :

$$(7)\quad CaS + CO^2 + HO = CaO,CO^2 + HS$$
$$(8)\quad HS + O = HO + S$$
$$(9)\quad CaS + HS = CaS,HS$$
$$(10)\quad CaS + S^x = CaS^{x+1}$$
$$(11)\quad CaS^x + O^3 = CaO,S^2O^2 + S^{x-2}.$$

Enfin il peut se produire quelques réactions accessoires qui donnent naissance à des oxysulfures cristallisés : $3CaO,CaS^4 + 12HO$, $4CaO,CaS^4 + 18HO$.

Ainsi l'oxydation des marcs de soude a pour but de déterminer la production de composés solubles, hyposulfite, sulfhydrate et polysulfures, et l'on doit s'attacher à éviter la formation du sulfite et du sulfate. Plus l'oxydation est avancée, plus il y a d'hyposulfite. On cherche à diriger l'opération de façon que, lors du traitement des lessives de marcs oxydés par un acide, il se dégage deux équivalents d'acide sulfhydrique pour un d'acide sulfureux, c'est-à-dire qu'il y ait dans les lessives deux fois plus de soufre sous forme de polysulfure et de sulfhydrate que de soufre sous forme d'hyposulfite.

L'oxydation peut être commencée spontanément dans les tas et terminée par un courant d'air forcé emprunté à un canal à fumée de l'usine, de façon à opérer avec un mélange gazeux contenant de l'acide carbonique, ou bien toute l'opération peut être faite au moyen d'un courant d'air forcé. M. Mond préfère le second procédé et oxyde dans les bassins mêmes de lessivage. M. Schaffner affirme qu'on arrive facilement ainsi à avoir un excès nuisible d'hyposulfite et emploie le premier moyen.

A son usine d'Aussig, on jette les charrées sortant du lessivoir sur une grande aire où elles séjournent en tas pendant trois semaines. On estime qu'elles sont mûres (*reife*) quand elles ont pris une teinte verdâtre. Elles contiennent déjà les deux tiers du soufre sous forme soluble. On démolit alors les tas, et vingt-quatre heures après on les porte aux lessivoirs, où on les soumet à un courant d'air forcé, produit par un ventilateur, ou tout autre appareil de propulsion tant soit peu énergique. L'oxydation détermine un fort échauffement : la température s'élève jusqu'à 90 degrés : il se dégage beaucoup de vapeur d'eau avec un peu d'hydrogène sulfuré.

Une analyse rapide permet de savoir quand il faut s'arrêter : mais le plus souvent on se borne à arrêter le vent quand la masse est complètement sèche.

L'oxydation dure de quatorze à seize heures.

La charrée est alors lessivée avec les eaux de drainage des tas de charrées : les lessives jaunes obtenues marquent ordinairement 4 à 5 degrés Baumé.

Analyse des lessives jaunes. — Voici d'après Jurisch le mode d'analyse le plus commode pour déterminer la composition de ces lessives jaunes :

On traite 3,2 centimètres cubes de lessives par de l'acétate de soude et assez de sulfate de zinc pour précipiter tout le soufre du sulfhydrate et du polysulfure : on étend le liquide à 200 centimètres cubes, puis on filtre 100 centimètres cubes et sur cette partie on titre l'hyposulfite avec une solution déci-normale d'iode ($12^{gr},68$ par litre) et de l'amidon. En doublant le nombre de centimètres cubes d'acide employés, on a la quantité d'hyposulfite.

Un deuxième échantillon de 3,2 centimètres cubes est titré directement avec la même liqueur ; l'acide employé correspond à la totalité des combinaisons sulfurées, et la différence entre les deux titrages correspond aux sulfures et au sulfhydrate. Le même échantillon est décoloré par une goutte d'hyposulfite de soude, coloré avec un peu de tournesol, et titré avec la liqueur déci-normale de soude. On connaît ainsi la quantité d'acide iodhydrique formé.

Les réactions produites par l'acide sont représentées par les formules suivantes[1] :

$$CaS^2 + I = CaI + S^2$$
$$CaS, HS + 2I = CaI + HI + 2S$$
$$2CaO, S^2O^2 + I = CaI + CaO, S^4O^5$$

1 centimètre cube de la liqueur d'iode ($0^{gr},0127$ I) correspond donc à $0^{gr},0152$ d'hyposulfite contenant $0^{gr},0064$ de soufre, à $0^{gr},0052$ de bisulfure de calcium contenant $0^{gr},0032$ de soufre et à $0^{gr},00265$ de sulfhydrate de sulfure contenant 0,0016 de soufre.

Désignant par x le nombre de centimètres cubes d'iode employés au premier essai,
y — — — deuxième —
z — de soude — troisième —

par A le nombre de grammes de soufre à l'état d'hyposulfite,
B — à l'état de bisulfure,
C — à l'état de sulfhydrate de sulfure contenus
dans $3^{gr},2$ de lessives, on a :

$$A = 0,0064 \times x \text{ contenus dans } 0,0152 \times x \text{ grammes de } CaO, S^2O^2$$
$$C = 0,0016 \times 2z \quad — \quad 0,00265 \times 2z \quad — \quad CaS, HS$$
$$B = 0,0032 \times (y - 2z - x) \quad 0,0052\,(y - 2z - x) \quad CaS^2.$$

1. On considère dans ces formules tout le soufre des polysulfures comme à l'état de bisulfure, ce qui n'a aucun inconvénient, puisqu'il ne s'agit que de déterminer les quantités relatives d'hydrogène sulfuré et d'acide sulfureux qui seront en présence.

Ainsi le soufre total contenu dans les 3,2 centimètres cubes de lessives est donné par la relation :

$$S_1 = A + B + C = 0{,}0064 \times x + 0{,}0016 \times 2z + 0{,}0032 \times (y - 2z - x)$$
$$= 0{,}0032\,(x + y - z).$$

Par suite, $x + y - z$ représente le nombre de grammes de soufre par litre.

Il suffit pour les fabricants de savoir les quantités de soufre réellement précipitables par l'action de l'acide chlorhydrique.

Les proportions équivalentes des sulfures et sulfhydrates et de l'hyposulfite sont indiquées par les relations suivantes ainsi que la quantité de soufre qui résulte de l'attaque, et la quantité d'acide chlorhydrique à employer :

$$CaO, S^2O^2 + 2CaS^2 + 3HCl = 3CaCl + 3HO + 6S,$$
$$CaO, S^2O^2 + CaS, HS + 2HCl = 2CaCl + 3HO + 4S.$$

Pour détruire l'hyposulfite indiqué dans ces formules, il faut 0,5 équivalent d'iode, pour détruire le bisulfure ou le sulfhydrate de sulfure il en faut 2 équivalents.

Ainsi, avec une lessive jaune de bonne composition il faut 5 fois plus de liqueur d'iode pour le second titrage que pour le premier, c'est-à-dire que $5x = y$, ou :

$$A = \frac{1}{2}B + C.$$

Si la lessive jaune contient plus d'hyposulfite que ne le comporte la formule $2CaO, S^2O^2 + 2\,(CaS^2 + CaS, HS)$, c'est-à-dire si l'oxydation a été poussée trop loin, l'addition d'acide chlorhydrique détermine un dégagement d'acide sulfureux, et la moitié du soufre de l'hyposulfite en excès est perdue comme le montre la formule :

$$CaO, S^2O^2 + HCl = CaCl + S + SO^2.$$

On dit alors que la liqueur est trop oxydée (*überblasen*).

S'il n'y a pas assez d'hyposulfite, c'est au contraire de l'acide sulfhydrique qui se dégage : on perd la moitié du soufre du bisulfure et tout le soufre du sulfhydrate de sulfure, comme le montrent les formules suivantes :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS + S,$$
$$CaS, HS + HCl = CaCl + 2HS,$$

la liqueur n'est pas assez oxydée (*unterblasen*).

Dans le premier cas on trouve que $A > \frac{1}{2}B + C$ ou $5x > y$, et le soufre régénéré est fourni par la relation :

$$S_2 = A + B + C - \frac{1}{2}\left(A - \frac{1}{2}B - C\right),$$

ou,

$$S_2 = 0{,}0032\,(x+y-z) - 0{,}5\left[0{,}0064x - 0{,}0016\times 2z - 0{,}0016(y-2z-x)\right]$$
$$= 0{,}0032\,(x+y-z) - 0{,}0032\left(\frac{5}{4}\ -x\,\frac{1}{4}y\right)$$
$$= 0{,}0032\left[\frac{5}{4}y - \frac{1}{4}\,x - z\right].$$

Par suite, 1 litre fournira le nombre de grammes représenté par la relation :

$$x+y-z-\frac{1}{4}\left[5x-y\right].$$

Dans les liqueurs insuffisamment oxydées, on a au contraire $5x < y$. Chaque centimètre cube d'iode en excès de y sur $5x$ correspond à 0,0016 gramme de soufre sous forme de sulfhydrate de sulfure ou à 0,0032 sous forme de bisulfure. Or, comme le premier composé dégage tout son soufre sous forme d'hydrogène sulfuré, et le second la moitié seulement, la différence $y-5x$ représente $y-5x$ grammes de soufre perdus sous forme de composés basiques, et le rendement de 1 litre est représenté par :

$$x+y-z-\frac{1}{2}\left(y-5x\right).$$

Procédé Schaffner. — Si l'on ajoute peu à peu de l'acide chlorhydrique à une lessive jaune, cet acide réagit d'abord sur le sulfhydrate de sulfure, puis sur les polysulfures, en dégageant de l'hydrogène sulfuré, et précipitant l'excès de soufre des polysulfures : par l'addition d'une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, les hyposulfites dégagent de l'acide sulfureux, également avec dépôt de soufre. L'hydrogène sulfuré et l'acide sulfureux réagissent l'un sur l'autre comme nous l'avons vu. Enfin l'acide sulfureux transforme les polysulfures en hyposulfites, avec séparation de soufre :

$$2CaS^x + 3SO^2 = 2CaO,S^2O^2 + (2x\text{-}1)S.$$

Ces réactions sont successivement utilisées dans le procédé Schaffner, qui comprend deux opérations distinctes : décomposition des lessives jaunes, puis réunion et purification du soufre.

La première opération se fait dans des réservoirs clos accouplés en fonte ou en pierre chauffés à la vapeur, munis de valves et de tuyaux de conduite de gaz, etc., de manière à agir d'une façon alternative (fig. 298), l'un comme producteur d'acide sulfureux, l'autre comme régénérateur de soufre.

Pour mettre l'appareil en route, on remplit les deux réservoirs avec les lessives jaunes et l'on introduit dans l'un la quantité d'acide chlorhydrique strictement nécessaire pour décomposer seulement les polysulfures. Il se dégage de l'hydrogène sulfuré qu'on laisse échapper après qu'il a traversé le second réservoir. Avec des lessives bien préparées il ne se dégage d'hydrogène sulfuré qu'à cette première phase de la mise en route. Une fois les polysulfures détruits, l'appareil est arrivé à son régime normal. On continue à introduire de l'acide chlorhydrique : celui-ci, ne rencontrant plus que des hyposulfites, les décompose et l'acide sulfureux dégagé va

dans le second réservoir transformer les polysulfures en soufre et hyposulfites. On achève de chasser l'acide sulfureux en chauffant le liquide de premier réservoir, puis on ouvre une ouverture inférieure pour extraire la liqueur acide chargée de soufre précipité, et on introduit une nouvelle quantité de lessives jaunes.

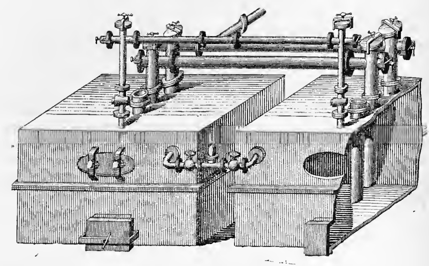


Fig. 298.

Cela fait, le second réservoir entre en jeu : comme il ne contient plus de polysulfures, mais des hyposulfites, il n'y a plus de dégagement d'hydrogène sulfuré : l'acide sulfureux produit passe dans le second réservoir, où il transforme les polysulfures en hyposulfites et soufre.

Lorsque le dégagement cesse même à chaud, on vide le second réservoir, on le remplit de lessives jaunes nouvelles, et le cycle des opérations se poursuit alternativement dans un réservoir et dans l'autre. Une fois le régime normal établi, il n'y a évidemment plus à fractionner l'acide chlorhydrique ; on verse d'un coup tout l'acide chlorhydrique nécessaire pour saturer la *base*.

Procédé Mond. — Dans le procédé Mond, on fait agir l'acide chlorhydrique directement sur le mélange convenable de polysulfures et d'hyposulfite, les formules suivantes représentent le résultat de l'opération :

$$CaO,S^2O^2 + 2CaS^x + 3HCl = 3CaCl + 3HO + S^{2(x+1)}.$$
$$CaO,S^2O^2 + CaS,HS + 2HCl = 2CaCl + 3HO + 4S.$$

La décomposition se fait dans une grande cuve en bois munie d'un agitateur mécanique, et maintenue par un jet de vapeur à la température de 60° à 65°. La lessive jaune et l'acide arrivent en quantités réglées par deux tuyaux voisins qui débouchent un peu en dessous de la surface. Le soufre précipité, étant très léger, se rassemble au centre de la cuve pendant l'agitation, et le liquide acide s'échappe par le bas de l'appareil. La décomposition est presque instantanée. Devant le tuyau qui amène les lessives le liquide est limpide, jaune verdâtre, à quelque distance

la précipitation commence, le liquide devient trouble puis laiteux et passe au jaune tout près du tuyau à acide. Pour vérifier si la cuve contient toujours le léger excès d'acide nécessaire à l'opération, on verse quelques gouttes de lessive jaune dans un échantillon du liquide sortant par le trop plein : la première goutte ne doit rien donner et les autres produire un précipité de soufre et sulfure de fer qui colore le liquide en gris.

Purification du soufre. — Le liquide acide produit par un procédé ou par l'autre renferme principalement du chlorure de calcium, un peu de chlorure de sodium, de sulfate de chaux (provenant d'une oxydation trop prolongée, et de l'introduction de l'acide sulfurique qui accompagne toujours l'acide chlorhydrique) enfin du soufre à l'état très divisé. Ce mélange est filtré à travers des toiles ou mieux encore recueilli dans des décantoirs où il circule très lentement. On lave ensuite le soufre recueilli, puis on le fond à la vapeur, sous la pression de 1,5 à 2 atmosphères. Cette opération se fait souvent dans un autoclave ordinaire. M. Schaffner a construit dans ce but une chaudière de disposition spéciale (fig. 299).

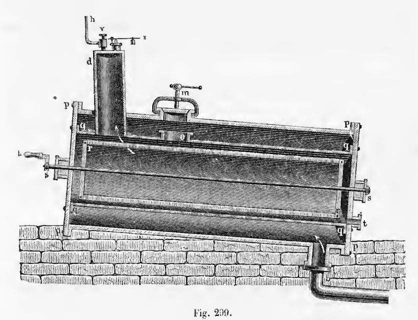


Fig. 299.

Elle se compose de deux cylindres l'un (extérieur) en tôle *pp*, l'autre (intérieur) en fonte *qq*. Ces deux cylindres boulonnés sur des fonds métalliques sont inclinés dans le sens de leur longueur. Dans le cylindre intérieur se meut un agitateur *r* passant à travers deux presse-étoupes *s s*.

La boue de soufre additionnée d'un peu de lait de chaux est introduite dans le cylindre intérieur par les ouvertures *o* et *m*. La charge terminée, on ferme l'ouverture *m* et on fait arriver par le tuyau *b* de la vapeur à la pression effective de 1,75 atm. Celle-ci entre d'abord dans l'enveloppe, puis pénètre par l'ouverture *o* dans

le cylindre en fonte où elle détermine la fusion du soufre, et s'échappe finalement par le dôme *d* muni d'un robinet de réglage *v* sur le tuyau de sortie *h* et d'une soupape de sûreté *x*.

L'agitateur est tenu en mouvement pendant la fusion ; lorsqu'on l'abandonne au repos, le soufre se rassemble au point le plus bas, et le sulfate de chaux reste en suspension dans le liquide qui surnage. On ouvre alors la tubulure *t*, le soufre qui s'échappe est recueilli dans des moules où il se solidifie ; l'eau sort ensuite par le même orifice.

L'addition de chaux a pour but de neutraliser les acides ; de plus elle permet d'éliminer l'arsenic s'il y en a sous forme de combinaison soluble avec du sulfure de calcium.

Le soufre ainsi obtenu est souvent coloré en brun par des matières organiques. On achève de le purifier en le refondant dans un chaudron en fonte ouvert, et y insufflant pendant quelques heures un courant d'air. Après cela il est parfaitement comparable au soufre de Sicile.

Procédé Bucquet. — M. Bucquet a monté à Dieuze un procédé intéressant à la suite de nombreux essais faits en grand avec MM. Kopp et Hofmann. Ce procédé était à la fois un mode d'assainissement pour les résidus de la soude et pour ceux du chlore ; il avait en effet pour but de les neutraliser par leur réaction réciproque.

Les résidus de la préparation du chlore consistent essentiellement en une solution de chlorure de manganèse et de fer, contenant de l'acide chlorhydrique étendu. L'introduction des sels de fer et de manganèse dans les charrées facilite beaucoup leur oxydation, et l'opération permet en outre d'obtenir une solution de chlorure de manganèse ne contenant, comme impuretés, que du chlorure de calcium.

En fractionnant convenablement l'opération de l'oxydation, on arrive facilement à obtenir des lessives contenant les unes exclusivement du sulfure, les autres de l'hyposulfite, de façon que par leur mélange il ne puisse se dégager d'hydrogène sulfuré.

Le cinquième environ de la production journalière des charrées est utilisé immédiatement pour produire les sulfures métalliques à mélanger avec le reste pour faciliter l'oxydation. A cet effet on le projette par pelletées et on le brasse énergiquement dans un bassin contenant les résidus de chlore neutralisés. Tout le fer et une partie du manganèse sont ainsi précipités : le liquide est alors extrait par une vanne, puis on ajoute sur les boues le restant des marcs de soude et on l'y mélange intimement.

Les charrées ainsi traitées s'oxydent très énergiquement, la température s'élève beaucoup et atteint 93 ou 95°. Comme cette haute température entrave la production de l'hyposulfite, on suspend l'oxydation au bout d'une semaine et on lave les résidus qui fournissent des eaux chargées de polysulfures et de soufre libre (eaux jaunes sulfurées). Ces eaux marquent environ 15°B : elles contiennent par litre, d'après M. Richters :

Soufre sous forme de polysulfure.	5gr37 à	10gr21
Soufre se dégageant sous forme de HS par l'action des acides.	2,57	4,69
Soufre sous forme d'hyposulfite.	5,12	14,14

Après le lessivage, on remet ces charrées en tas, et on les soumet à une nouvelle oxydation, puis à un deuxième lessivage qui fournit des liquides (eaux jaunes oxydées) riches surtout en hyposulfite. Elles marquent 14 à 16°B, et ont pour composition moyenne d'après M. Wœhlert :

Soufre sous forme de polysulfure.	5g 58 à	12,95
Soufre se dégageant sous forme de HS par l'action des acides.	2,53	5,78
Soufre sous forme d'hyposulfite.	7,04	19,20

Les résidus ne contiennent plus que du sulfite de chaux, de la chaux et d'autres matières inoffensives.

Les deux espèces d'eaux jaunes sont mélangées en proportions convenables avec les liqueurs acides de la préparation du chlore de façon qu'il se produise un faible excès d'acide sulfureux. Le précipité doit être jaune gris à cause de la présence d'un peu de sulfure de fer : s'il est jaune il y a un excès d'acide, s'il est noir un excès d'eaux jaunes. On peut donc régler l'admission des liqueurs d'après l'aspect du précipité. Le soufre se dépose rapidement et laisse passer facilement les liquides : on retire ainsi 36 pour 100 du total contenu dans les charrées neuves. On le lave, on le filtre, puis on le sèche à la chaleur perdue des fours.

Les eaux-mères du soufre, appelées *chlorure neutre*, sont utilisées à la préparation des sulfures métalliques.

Le chlorure neutre *déferré* par les marcs de soude, comme nous l'avons vu plus haut, est bien clarifié par dépôt dans un bassin puis additionné d'eaux jaunes sulfurées, il donne un précipité rose de sulfure de manganèse, exempt de fer, mais mélangé de soufre. Le précipité est séparé du liquide clair qu'on laisse écouler à la rivière, puis lavé et séché sur des plaques chaudes : il contient 58,6 pour 100 du soufre, dont les deux tiers sont libres : On retire ainsi environ 10 pour 100 du soufre des charrées, ce qui porte le total extrait à 46 pour 100. Le restant est sous forme de sulfate de chaux. Ce dépôt se compose donc de :

Soufre.	40
Sulfure de manganèse.	55
Oxyde de manganèse. .	5

exposé à l'air il brunit rapidement, et le sulfure se transforme en sesquioxyde et en soufre :

Le sulfure de manganèse est brûlé dans des fours à pyrite ou à soufre. Cette opération se fait facilement. Le résidu de la combustion a pour composition :

Sulfate manganeux. . .	44,5
Bioxyde de manganèse.	18,9
Protoxyde..	36,6

Il reste donc dans les cendres une quantité très notable de soufre, 25 pour 100 environ, et le sulfate de manganèse étant soluble est presque aussi gênant que le chlorure. On tourne cette difficulté en mélangeant les cendres avec une quantité équivalente de nitrate de soude, dans les marmites des fours à soufre ou à pyrite. Il se dégage des vapeurs nitreuses, et le résidu est un mélange de sulfate de soude et d'un oxyde de manganèse contenant 55 pour 100 de bioxyde.

Ce procédé a été abandonné depuis la découverte du procédé actuel de régénération du manganèse par M. Weldon.

Procédé Schaffner et Helbig. — MM. Schaffner et Helbig ont imaginé un procédé très ingénieux pour tourner les difficultés qu'entraîne la réaction de l'acide sulfureux sur l'hydrogène sulfuré, savoir la formation d'acides thioniques et l'état de grande finesse du précipité.

Ce procédé comporte les opérations suivantes :

Le chlorure de magnésium mis à chaud en présence du sulfure de calcium dégage de l'hydrogène sulfuré :

$$MgCl + CaS = CaCl + MgS$$
$$MgS + HO = MgO + HS.$$

Cette première opération se fait dans un appareil en tôle, pourvu d'un agitateur, où l'on introduit peu à peu les charrées dans la solution de chlorure de magnésium. L'hydrogène sulfuré est presque absolument pur, et s'applique facilement à la production de l'acide sulfureux pour l'usage des chambres de plomb, sans provoquer les inconvénients que nous avons signalés page 651. Mais les inventeurs ont trouvé un autre moyen de l'utiliser s'ils veulent extraire le soufre.

Ils ont observé qu'en présence d'une certaine quantité de chlorure de calcium ou de magnésium la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique ne peut donner lieu qu'à des traces d'acides thioniques, et que le rendement en soufre est presque théorique.

Le tiers de l'hydrogène sulfuré est allumé devant un bec de gaz et transformé en eau et acide sulfureux : la combustion se fait aussi régulièrement que celle du gaz de l'éclairage. Les produits de la combustion pénètrent dans le bas d'une tour garnie de chicanes en bois comme dans l'appareil à purifier d'arsenic l'acide sulfurique (page 220). Ils y rencontrent le restant de l'hydrogène sulfuré et réagissent sur lui en présence de la solution de chlorure de calcium ou de magnésium qui ruisselle sur les chicanes et entraîne le soufre formé, sous forme de bouillie peu épaisse. Le liquide clarifié est pompé pour être réutilisé.

Enfin si l'on traite par l'acide carbonique la solution de chlorure de calcium tenant en suspension la magnésie, on régénère le chlorure de magnésium et il se précipite du carbonate de chaux.

$$MgO + CaCl + CO^2 = CaO,CO^2 + MgCl.$$

Ainsi ce procédé remarquable permettrait de retirer pratiquement des charrées tout le soufre des sulfures (90 à 95 pour 100) ainsi que tout le calcium sous forme de carbonate réemployable au four à soude (80 pour 100) et cela sans grands frais.

Bien que le brevet français relatif à ce procédé remonte à 1876, le nouveau procédé ne s'est pas répandu. D'après M. Weldon, la difficulté qui entrave son extension serait problablement la lenteur de la dernière réaction relative à la régénération du chlorure de magnésium. Il paraîtrait du reste que les inventeurs ont introduit des modifications à leur procédé de façon à ce que cette opération puisse être supprimée dans certains cas. Ils proposent en outre la combinaison dans l'usine

du procédé à l'ammoniaque, avec le procédé Leblanc, et la régénération de l'ammoniaque par la dolomie calcinée, qui fournirait une source de chlorure de magnésium.

D'ailleurs, l'hydrogène sulfuré étant pur, et pouvant dès lors être brûlé pour donner de l'acide sulfurique dans les chambres de plomb, il est plus simple de l'employer ainsi que de régénérer du soufre qui n'a pas un grand débouché.

MM. Schaffner et Helbig ont indiqué que la dissolution de carnallite et de kiésérite décompose bien le sulfure de calcium.

UTILISATION DES VIEUX TAS DE CHARRÉE

Dans les grandes soudières, on est très gêné par les vieux tas de charrées et par les eaux de drainage chargées de polysulfure de calcium qui s'en écoulent, et polluent les ruisseaux voisins. Les procédés précédents ne peuvent s'appliquer dans ce cas, parce que l'on n'est pas maître de régler les proportions relatives de polysulfure et d'hyposulfite de chaux.

M. Lunge a pendant longtemps traité les eaux jaunes de drainages par les boues de déferrage du procédé Weldon, composées de sesquioxyde de fer hydraté, d'un peu de carbonate de chaux et d'oxyde de manganèse. Le soufre était précipité, les eaux pouvaient être écoulées et la masse une fois oxydée par une exposition à l'air était régénérée comme le mélange de Laming.

M. A. Smith a essayé de rendre le procédé continu en insufflant de l'air, comme dans le procédé Pauli ; il a trouvé que la désulfuration n'est complète que lorsque les lessives sont diluées jusqu'au point de ne plus contenir que 1 pour 100 sous forme de sulfure.

Le manganèse est usé peu à peu parce qu'il se trouve à la longue mélangé de soufre, de carbonate et d'hyposulfite de chaux.

M. Mactear a breveté l'extraction du soufre des lessives jaunes. A l'usine Tennant de Saint-Rollox, il y a de vraies montagnes de vieilles charrées couvrant une surface de 5 hectares, et dont les eaux de drainage représentent en moyenne 60 mètres cubes par jour. Ces eaux formaient un ruisseau puant de liquide jaune-rougeâtre, qu'on s'était vu obligé d'écouler jusque dans la Clyde, sans cependant éviter de causer de sérieux ennuis aux voisins.

L'emploi du procédé Mactear a permis d'extraire de ces eaux de drainage 50 tonnes de soufre par semaine.

Le premier procédé de Mactear consistait à mélanger les eaux jaunes avec de la chaux, et à soumettre le mélange à l'action d'acide sulfureux produit de la façon ordinaire. L'opération se faisait dans des appareils de bois munis d'agitateurs, ou bien dans une tour. L'acide sulfureux était absorbé avec précipitation d'un peu de soufre et dégagement d'un peu d'hydrogène sulfuré, et formait principalement de l'hyposulfite de chaux.

Le liquide obtenu était ajouté à une quantité d'eaux jaunes ordinaires telles que l'analyse indiquât deux équivalents de bisulfure de calcium ou un de sulfhydrate de sulfure pour un d'hyposulfite. Le reste de l'opération se passait comme dans le procédé Mond, mais exigeait une forte consommation d'acide chlorhydrique pour saturer la chaux introduite.

Dans le second procédé de M. Mactear, on n'emploie pas de chaux, et on absorbe simplement l'acide sulfureux par de l'eau, coulant dans une série de tours en bois garnies de coke. Le bois résiste bien à l'action de l'acide sulfureux. On fait couler la solution d'acide sulfureux, ainsi que les eaux jaunes et l'acide chlorhydrique dans une grande cuve de bois munie d'un agitateur, et maintenue à la empérature de 70 degrés. On règle l'arrivée des trois réactifs de façon qu'il ne puisse se former que du chlorure de calcium et du soufre. On ne perçoit qu'une odeur à peine sensible d'hydrogène sulfuré quand tout marche bien.

Au lieu de préparer une solution d'acide sulfureux, on peut aussi employer du bisulfite de chaux obtenu par la réaction de l'acide sulfureux sur des marcs oxydés, ce qui permet d'utiliser le sulfite contenu dans le résidu.

A l'usine de Salindres, MM. Péchiney et Cie emploient une méthode qui diffère en certains points du procédé Mond.

Les tas de charrées sont dans un fond de vallée : on établit au sommet, au moyen des résidus eux-mêmes, de grands bassins que l'on remplit peu à peu d'eau ou de lessives jaunes étendues : cette eau s'infiltre dans les tas, et s'écoule au pied à l'état de solution plus concentrée. Des pompes la refoulent aux ateliers de régénération, où on l'échauffe modérément avec un jet de vapeur dans de grandes cuves en bois, puis on la traite par un courant d'air. On règle le degré d'oxydation d'après l'analyse, puis les liqueurs mûres sont envoyées à l'appareil de Mond, où on les traite avec de l'acide chlorhydrique. On peut aussi oxyder complètement une partie des lessives et les faire réagir sur un volume convenable de liqueurs jaunes. Le mieux est d'employer pour l'oxydation un mélange d'air et de vapeur. Dans ce cas, la réaction est la même que celle que Townsend et Walker avaient proposée en 1860 pour la préparation de l'hyposulfite de chaux.

BIBLIOGRAPHIE.

Knapp. — Traduction Debize et Mérijot. Chimie technologique, tome II.
Lunge et Naville. — Fabrication de la soude, tome II et III.
Pelouze et Fremy. — Tome II.
Dumas. — Traité de chimie, tome II.
Payen. — Précis de chimie industrielle, tome I.
Wagner et Gautier. — Chimie industrielle, tome I.
Wurtz. — Dictionnaire.
Leblanc. — Journal de physique et de chimie. 1800. — Rapport au comité de salut public.
Scheurer-Kestner. — Comptes rendus, 1863, 1867, 1870.
Muspratt. — Chemistry, tome II.
Gossage. — History of the soda manufacture.
Pelouze. — Annales de chimie et de physique, 1859.
Mactear. — Some Researches on the reactions involved in the Leblanc process of alkali manufacture.
On mechanical furnaces employed in the alkali manufacture.
On the regeneration of the sulfur employed in the alkali manufacture as conducted at the works of MM. Ch. Tennant and C°, St-Rollox, by the Mactear process.
Hoffmann. — Reports by the juries 1882.
Balard. — Exposition universelle 1867.
Troost. — Exposition universelle 1878.
Jurisch. — Chem. Industrie, 1880.
Lomas. — A Treatrise ot the alkali trade.
Fischer. — Chem. Industrie, 1879.
Hurter. — Dingler's J. Bd. 239.
Kolb. — Annales de chimie et de physique, 1861.

FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE

PAR L'AMMONIAQUE

HISTORIQUE.

Jusqu'en 1867 le procédé de Leblanc fut le seul employé en grand par l'industrie pour la fabrication du carbonate de soude.

Des essais très intéressants avaient été faits pour obtenir le carbonate de soude pur par la double décomposition du bicarbonate d'ammoniaque et du chlorure de sodium; mais aucun d'eux n'avait été mené jusqu'au point de devenir la base d'une grande fabrication, sauf celui tenté par MM. Schlœsing et Rolland en 1855, dans leur petite usine de Puteaux, et qui a donné des résultats si concluants qu'une grande fabrique eût été montée par ces savants ingénieurs dans l'est de la France, si des difficultés financières et fiscales ne les avaient pas forcés à renoncer à leurs projets au moment où ils avaient réussi à surmonter toutes les causes d'insuccès rencontrées dans leur installation première. Nous aurons à revenir sur la description du procédé de MM. Schlœsing et Rolland pour leur emprunter la théorie des réactions qui se passent dans cette fabrication, d'après le compte rendu qu'ils ont généreusement publié en 1868 dans les *Annales de chimie et de physique*, t. XIV, p. 5.

Ce procédé, dit à l'*ammoniaque*, paraissait abandonné, lorsque MM. E. et A. Solvay fondèrent en 1865, près de Bruxelles, à Saint-Jossetcn-Norde, une petite usine où les résultats définitif obtenus, après des essais longs et infructueux, furent si encourageants qu'ils se décidèrent à créer d'abord à Couillet, près de Charleroi, une usine où ils fabriquaient en 1873 40 à 50 tonnes de sel de soude par jour; puis à Varangéville-Dombasle, en France, une autre qui atteint déjà une production colossale et paraît appelée à prendre encore un plus grand développement.

L'heureuse réussite du procédé détermina de nouvelles recherches:

En 1872, M. Boulouvard, de Marseille, prenait un brevet pour la fabrication de la soude à l'ammoniaque, et l'usine fondée par lui à Sorgues (Vaucluse) produit plus de 10 tonnes de sel de soude par jour.

Dès lors le nombre des brevets pris alla en croissant; nous passerons plus loin en revue les plus intéressants. Disons toutefois que tous reposent sur le principe posé par MM. Schlœsing et Rolland en 1855, savoir, la réaction de l'acide carbonique gazeux sur une solution convenable d'ammoniaque dans l'eau salée. Les appareils seuls diffèrent.

En 1878, M. Schlœsing rentra en scène avec un nouveau procédé, ramenant en

quelque sorte la question à son point de départ : reconnaissant les avantages présentés par la séparation des réactions, il imagina un procédé de fabrication continue du bicarbonate d'ammoniaque cristallisé, et dès lors divisa en deux les opérations préliminaires : d'une part, production du bicarbonate d'ammoniaque, d'autre part, réaction de ce sel sur le chlorure de sodium dissous pour la transformation réciproque de ces deux corps en bicarbonate de soude et chlorhydrate d'ammoniaque. Ce procédé présente de plus l'avantage de ne plus exiger l'emploi d'acide carbonique pur pour la précipitation complète du bicarbonate d'ammoniaque. Une usine d'essai fut de suite montée à Saint-Denis pour l'application du nouveau procédé, mais ne paraît pas encore être entièrement sortie des difficultés pratiques qu'il comporte.

Depuis, les diverses grandes sociétés de produits chimiques ont chacune essayé d'installer la fabrication à l'ammoniaque, mais, sauf MM. Solvay et Boulouvard, aucun producteur ne verse encore sur les marchés de quantités notables de sel de soude obtenu par cette méthode.

Généralités. — Laissant, pour le moment, de côté le procédé Schlœsing de 1878, on peut diviser en un certain nombre d'opérations distinctes la production du carbonate de soude par l'ammoniaque :

1° Production d'une saumure à peu près saturée contenant de l'ammoniaque et du carbonate d'ammoniaque.

2° Action sur cette saumure d'un courant d'acide carbonique qui transforme l'ammoniaque en bicarbonate ; ce sel, au fur et à mesure qu'il se produit, réagit sur le sel marin et donne, par double décomposition, du bicarbonate de soude très peu soluble dans l'eau mère et du chlorhydrate d'ammoniaque soluble.

3° Filtration et lavage du bicarbonate de soude précipité, de façon à le priver complètement de son eau mère.

4° Torréfaction du bicarbonate de soude pour le transformer en carbonate neutre sec et en acide carbonique.

5° Traitement des liquides filtrés pour en extraire l'acide carbonique et l'ammoniaque.

6° Production simultanée de la chaux destinée à revivifier l'ammoniaque et de l'acide carbonique qui remplace celui qui sort de l'usine sous forme de carbonate de soude.

D'après cet exposé succinct, on voit qu'il ne sort de l'usine que du carbonate de soude pur, d'une part et, d'autre part, des gaz (azote et traces d'oxygène provenant du four à chaux), et du chlorure de calcium jusqu'ici non utilisé et que l'on peut écouler sans grand inconvénient dans les cours d'eau d'une certaine importance.

A première vue, ces diverses phases de la fabrication paraissent très simples, toutefois on se heurte à un grand nombre de difficultés dont nous citerons ici celles qui sont d'un ordre général :

1° Il est nécessaire de contrôler par des dosages rigoureux la marche des carbonateurs, la réaction se faisant le plus avantageusement entre équivalents égaux de chlorure de sodium et de bicarbonate d'ammoniaque, et exigeant une carbonatation complète pour que le bicarbonate de soude produit se prête facilement à la filtration et au lavage. Il faut également que la liqueur ne soit pas absolument saturée de chlorure de sodium, sans quoi le chlorhydrate d'ammoniaque se précipiterait avec le bicarbonate de soude.

2° Il faut purifier de chaux et de magnésie les eaux salées que l'on emploie.

3° Dans presque tous les procédés connus jusqu'ici, il faut, pour terminer la réaction, recourir à l'emploi d'acide carbonique aussi pur que possible. En effet, l'ammoniaque, au début très avide d'acide carbonique, perd peu à peu sa faculté d'absorption à mesure qu'on approche de la saturation, et que le taux de cet alcali, à l'état caustique ou monocarbonaté, diminue dans le liquide par suite de sa transformation successive en chlorhydrate d'ammoniaque. Or le fabricant a à sa disposition deux sources d'acide carbonique : l'une fournie par la décomposition ignée du calcaire, qui doit donner la chaux nécessaire à la régénération de l'ammoniaque (avec un bon four à chaux on obtient un mélange gazeux contenant environ 30 p. 100 d'acide carbonique et 70 p. 100 de gaz inertes) ; l'autre par la torréfaction du bicarbonate de soude qui, faite en vases clos, donne de l'acide carbonique sensiblement pur (de 90 à 95 p. 100). Pour utiliser les gaz ainsi obtenus, on présentera d'abord à l'ammoniaque caustique l'acide carbonique pauvre des fours, et au liquide déjà carbonaté en partie l'acide carbonique sensiblement pur provenant de la calcination du bicarbonate de soude, et de la distillation du bicarbonate d'ammoniaque dissous dans les eaux mères.

La réaction de l'acide carbonique sur l'ammoniaque détermine un développement considérable de chaleur ; or, si dans les phases intermédiaires, la température peut s'élever à 30 ou 40°, il faut que l'opération s'achève vers 20° pour que la bicarbonatation soit complète. Le fabricant doit donc se préoccuper de disposer ses appareils de façon à leur appliquer une réfrigération suffisamment énergique.

Ainsi que nous l'avons dit, le liquide absorbant devient de plus en plus paresseux à mesure que l'opération avance, on est donc obligé de mettre en contact l'acide carbonique avec la liqueur alcaline dans un état de très grande division, afin de remédier par le développement des surfaces au peu d'énergie que présente la réaction finale. La plupart des appareils employés dans ce but rentrent dans deux catégories : ce sont soit des *barattes* analogues à celles qui, dans les sucreries, servent à la carbonatation du jus, soit des tours contenant des diaphragmes perforés à travers lesquels les liquides coulent de haut en bas tandis que l'acide carbonique s'élève et est divisé fréquemment par son passage à travers les trous des diaphragmes.

4° La réaction entre le bicarbonate d'ammoniaque et le chlorure de sodium est limitée par la réaction inverse du bicarbonate de soude sur le chlorhydrate d'ammoniaque, réaction d'autant plus énergique que la proportion du nouveau sel devient plus grande dans l'eau mère et que la température est plus élevée. La réaction entre équivalents égaux de bicarbonate d'ammoniaque et de chlorure de sodium ne peut donc jamais être complète : mais il s'établit un équilibre qui dépend de la température et du degré de concentration de la liqueur.

A la température ordinaire entre 15 et 20 degrés il y a $\frac{2}{3}$ du sel marin décomposé, et il reste dans l'eau mère $\frac{1}{5}$ du bicarbonate d'ammoniaque. Une élévation de température semble favoriser la réaction inverse, et diminuer le rendement.

5° L'état des cristaux de bicarbonate de soude doit appeler l'attention du fabricant. En effet, la filtration et le lavage se font soit dans des essoreuses, soit dans des filtres-presses (les premiers appareils sont préférés par nombre d'industriels). Le

lavage du bicarbonate de soude présente des difficultés pratiques, qui peuvent même devenir considérables lorsque l'état du sel n'est pas convenable. Si les cristaux sont très fins, comme ceux qu'abandonnent les liqueurs très agitées et incomplètement carbonatées, ils se tassent très fortement et forment une pâte presque imperméable aux liquides et aux gaz; par suite, bien qu'ils ne contiennent pas d'eau mère par eux-mêmes, leur lavage étant difficile et toujours incomplet, on perd du chlorhydrate d'ammoniaque; et, de plus, le bicarbonate de soude forme une pâte plastique qui se prête mal à la calcination. Si, au contraire, les cristaux sont trop gros, ils se séparent facilement du liquide, mais emprisonnent des eaux mères, que les lavages n'enlèvent qu'incomplètement. Ces cristaux paraissant parfaitement lavés dans l'essoreuse, dégageront, si on les abandonne en tas pendant quelques jours, une odeur ammoniacale très nette, due à la réaction inverse dont il est question plus haut.

Le lavage doit s'effectuer avec de l'eau aussi froide que possible, qui dissout très peu de bicarbonate de soude; on peut, du reste, utiliser les dernières eaux de lavage pour commencer à déplacer les eaux mères d'une nouvelle masse à filtrer.

6° La calcination du bicarbonate de soude exige certains soins. La décomposition de ce sel commence bien à une température peu élevée; néanmoins le four doit être assez chaud pour assurer le départ complet du deuxième équivalent d'acide carbonique rendu difficile par la faible conductibilité de la matière et surtout pour donner un peu de densité au sel calciné. Les produits de la calcination, acide carbonique et gaz ammoniac, doivent rentrer dans la fabrication.

7° Enfin un des grands sujets de préoccupation du fabricant doit être la régénération de l'ammoniaque qui existe dans les eaux mères à l'état de bicarbonate $\left(\frac{1}{3}\text{ environ}\right)$ et de chlorhydrate $\left(\frac{2}{3}\right)$. L'acide carbonique pur qui se dégage quand on chauffe la liqueur est presque pur d'ammoniaque tant que la température est inférieure à 90 degrés environ, et peut, par suite, être réuni à celui qui provient de la calcination de bicarbonate pour achever la précipitation du bicarbonate de soude. Ensuite, si l'on continue à chauffer jusqu'à 100 degrés, l'ammoniaque distille avec le peu d'acide carbonique restant. Enfin, pour décomposer le chlorhydrate d'ammoniaque, on ajoute de la chaux qui donne du chlorure de calcium et met l'ammoniaque en liberté, et cette base va se condenser avec la vapeur d'eau qui l'accompagne dans un appareil à circulation méthodique.

C'est dans cette opération qu'on est le plus exposé à perdre de l'ammoniaque; elle demande donc une très grande surveillance pour que la perte ne dépasse pas 1 pour 100.

La quantité de vapeur d'eau accompagnant l'ammoniaque et, par suite, la température du mélange d'un peu d'acide carbonique, d'ammoniaque et de vapeur d'eau, doivent être bien déterminées qour qu'on ne soit pas exposé à faire varier le degré des saumures. Si l'on utilise, pour la fabrication, de l'eau salée, il faut y dissoudre l'ammoniaque à l'état gazeux. Si au contraire on se sert de sel marin pur à l'état solide, on emploie, pour le dissoudre, une solution d'ammoniaque et de carbonate d'ammoniaque.

Nous ne pouvons mieux faire pour l'intelligence des diverses opérations que de

résumer le très beau mémoire publié par MM. Schlœsing et Rolland sur leurs procédés appliqués à l'usine de Puteaux. Nous n'aurons ensuite qu'à indiquer les modifications d'appareils introduites par les divers inventeurs, et les changements de détails qui en sont résultés.

PROCÉDÉ SCHLŒSING ET ROLLAND EMPLOYÉ A L'USINE DE PUTEAUX DE 1855 A 1858.

La fabrication du carbonate de soude par l'ammoniaque comporte, en réalité, cinq opérations principales :

1° Réaction fondamentale entre le sel dissous, l'ammoniaque et l'acide carbonique ;

2° Filtration et lavage du bicarbonate de soude précipité ;

3° Torréfaction du bicarbonate de soude pour le transformer en carbonate neutre sec et en acide carbonique ;

4° Traitement des liquides filtrés, ayant pour but d'en extraire l'acide carbonique et toute l'ammoniaque ;

5° Production simultanée de la chaux, destinée à révivifier l'ammoniaque, et de l'acide carbonique que l'usine exporte dans le carbonate de soude.

A chacune de ces opérations correspondent des appareils spéciaux, les *absorbeurs*, les *centrifuges*, les *torréfacteurs*, les *distillateurs*, le *four à chaux*, que nous allons décrire successivement avec quelques détails.

Première opération. Absorbeurs. — L'eau salée, l'ammoniaque et l'acide carbonique sont mis en présence dans une série de cylindres horizontaux C_1, C_2... C_7 (*fig.* 1, Atlas, Pl. II), dits *absorbeurs*, disposés en cascade, communiquant par de larges tubulures, traversés par des agitateurs et parcourus en sens inverse par les liquides et les gaz. Le nombre et les dimensions de ces cylindres dépendent naturellement de l'importance de la fabrication. Ici on en a supposé sept.

L'eau salée est versée continuellement dans l'absorbeur C_1 par un tuyau coudé aboutissant en *a*; l'ammoniaque, dissoute dans l'eau salée, arrive dans C_2, en *b*; les gaz du four à chaux viennent dans C_4, en *c*; ils sont produits par un four coulant et contiennent de 28 à 30 p. 100 d'acide carbonique; l'acide, fourni par la calcination du bicarbonate de soude, pénètre dans C_7, par la tubulure *d*.

Dans cette disposition, l'eau salée pure rencontre d'abord, en C_1, le courant de gaz inertes, dépouillé en grande partie de son acide carbonique, et a pour fonction principale de laver ces gaz, en leur enlevant l'ammoniaque entraînée.

En C_2, le liquide se charge d'ammoniaque et prend son maximum d'énergie absorbante, à l'égard de l'acide carbonique étendu dans l'atmosphère intérieure; la carbonatation, commencée en C_2, se continue par les mêmes moyens en C_3 et C_4. Les liquides rencontrent ensuite, en C_5, C_6 et C_7, l'acide carbonique, à peu près pur, fourni par la torréfaction.

Le travail est, comme on le voit, parfaitement méthodique ; les liquides ammoniacaux rencontrent, en effet, des gaz de plus en plus riches en acide carbonique, à mesure qu'ils avancent et qu'ils perdent leur force d'absorption; ils ne sortent finalement qu'après avoir été saturés, par une agitation prolongée dans une atmosphère d'acide carbonique pur.

Les *fig.* 2, 3, 4, 5, 6, représentent, en plan et en coupes, un des absorbeurs avec son agitateur.

Chaque absorbeur se compose d'une enveloppe cylindrique en tôle, de 1 mètre de diamètre sur 4 mètres de longueur, formée par la réunion de deux demi-cylindres *mm*, *nn*, assemblés au moyen de cornières et de boulons. L'agitateur consiste en un arbre BB, chargé de palettes en bois, parallèles à l'axe, et animé d'un mouvement de rotation (45 tours par minute). Cet arbre porte deux manchons en fonte, *aa*, *a'a'*, sur lesquels est rivé un cylindre concentrique en tôle *bb*, qui porte les disques *cc*, *c'c'*, *c''c''*, *c'''c'''*; les extrémités des palettes sont assemblées solidement, d'une part, sur *cc*, *c'c'* et, d'autre part, sur *c''c''*, *c'''c'''*. Quatre palettes en fer *h*, rivées directement sur les disques, dépassent en largeur les autres palettes (qui sont en bois) et ont pour fonction, tout en contribuant à l'agitation des liquides, de racler les croûtes du bicarbonate, qui tendent à se former, principalement sur le demi-cylindre supérieur. Ces palettes, en fouettant le liquide et l'éparpillant à l'infini dans l'atmosphère gazeuse, produisent, en réalité, un effet de multiplication des surfaces.

Au milieu du cylindre, entre les deux systèmes de palettes, existe un intervalle libre où se trouve logée une cloison, représentée *fig.* 5. Chaque cylindre est ainsi décomposé, en quelque sorte, en deux absorbeurs, ce qui rend plus méthodique encore le travail de la série entière.

La communication entre les absorbeurs est établie par de larges tubulures en fonte *t* (*fig.* 1), réunies par des tuyaux de caoutchouc et livrant passage à la fois aux liquides et aux gaz. Chaque tubulure, simplement rivée sur le demi-cylindre inférieur, porte un regard, qui sert à la décrasser en cours de travail et qui est ordinairement fermé par un tampon. La tubulure du dernier cylindre conduit les liquides, par un tuyau en caoutchouc, dans un réservoir.

Les tubulures, par lesquelles l'eau salée, l'ammoniaque et le gaz pénètrent dans la série, sont fixées à la partie supérieure des absorbeurs ; elles sont reliées aux tuyaux d'amenée par des tuyaux en caoutchouc, qui ont le double avantage de dispenser d'une précision mathématique des agencements et de se prêter à une grande rapidité de manœuvre, quand il s'agit de démonter leurs joints ou de les refaire.

Chaque absorbeur est surmonté d'une rigole en bois *ff*, alimentée constamment d'eau fraîche. Cette eau, en se déversant sur l'arête supérieure de l'appareil, se divise en deux nappes, qui embrassent l'absorbeur, et tombe dans un bassin en zinc. Comme un refroidissement énergique est une nécessité absolue de la réussite des réactions, les rigoles doivent être alimentées en raison de la chaleur développée dans chaque absorbeur et, à cet effet, elles sont munies de robinets de distribution.

Avec l'acide carbonique du four à chaux, on introduit dans les absorbeurs, de C_4 à C_1, une masse considérable de gaz inertes, qui, malgré leur lavage, en C_1, entraînent au dehors des quantités très-considérables d'ammoniaque ; il est indispensable de recueillir cet alcali.

A cet effet, on fait traverser au courant gazeux, de bas en haut, une tour en maçonnerie de briques, cimentée et remplie de fragments de coke (*fig.* 7). De l'eau, projetée à la surface supérieure, coule en sens inverse, arrive dans une petite cuve *c*, formant fermeture hydraulique, et se rend par un trop-plein dans le réservoir D.

Lorsqu'on met en œuvre du sel, cette eau est employée à sa dissolution et l'ammoniaque condensée rentre ainsi dans la fabrication. Si, au contraire, on

traite de l'eau salée d'une mine, on la fait d'abord passer dans la tour. Dans les deux cas, la dissolution salée doit être abandonnée au repos, pendant quelques heures, avant d'être distribuée aux appareils; elle dépose alors des carbonates de chaux et de magnésie, précipités par le carbonate d'ammoniaque.

Des grilles en bois, étagées dans la tour, la divisent en autant de compartiments, ayant chacun deux portes pour la vidange et le remplissage. On évite ainsi un excès de charge sur une grille unique, tout en facilitant le renouvellement du coke, dont les interstices seraient, à la longue, bouchés par des incrustations calcaires. Ce n'est guère, du reste, que dans le compartiment inférieur que les incrustations sont à redouter, et il suffit, en général, d'y changer le coke une fois tous les six mois.

La distribution de l'eau, au haut de la tour, peut être obtenue par l'un des moyens, que nous avons indiqués précédemment (pages 335 et suivantes) pour l'acide sulfurique.

Quant à la circulation des masses gazeuses, elle est produite par un ventilateur puissant, aspirant les gaz à l'issue de la tour et les rejetant dans l'atmosphère. Cette action d'aspiration, qu'on étend à tous les appareils de l'usine, d'où l'ammoniaque tend à s'exhaler, a également pour effet de maintenir, partout où cela est possible, une pression inférieure à celle de l'atmosphère, de sorte que si une communication tend à s'établir accidentellement entre l'intérieur et l'extérieur des appareils, on n'ait à craindre qu'une rentrée d'air sans inconvénient sensible et jamais une sortie de gaz, plus ou moins chargés d'ammoniaque.

Dans le cas où un accident, survenu à un absorbeur, oblige à suspendre son fonctionnement, la disposition adoptée permet de le distraire rapidement de la série, en ne suspendant le travail des autres que pendant le temps employé à sa séparation. Les manœuvres nécessaires dans ce cas sont singulièrement accélérées par l'emploi des tuyaux en caoutchouc.

Afin de ne pas changer les allures de la fabrication par la suppression d'un absorbeur, il est nécessaire d'augmenter d'une unité le nombre des absorbeurs fixé pour une série, en vue d'une production donnée. Il y a, du reste, avantage à faire entrer, dans une série, le plus possible d'appareils; leur nombre n'est limité, en réalité, que par la nécessité de faire sentir l'aspiration du ventilateur au delà du dernier, jusque dans les torréfacteurs. Plus les communications latérales seront larges, plus il sera permis de les multiplier; avec des tubulures de 30 cent. de diamètre, on peut en admettre une dizaine environ.

Deuxième opération. Filtration. — La filtration du bicarbonate de soude s'exécute au moyen de centrifuges, analogues aux turbines des sucreries. Il est évident, d'ailleurs, qu'on doit éviter l'emploi du cuivre pour toutes les parties que les liquides ammoniacaux peuvent atteindre. En second lieu, l'extrême finesse du précipité nécessite l'emploi d'une toile en chanvre très-serrée, dont le mode de fixation sur le tambour mobile est représenté par la *fig.* 10 (Atlas, Pl. II). *aa* est une enveloppe de forte tôle, constituant le tambour; *bb*, une toile métallique en fil de fer étamé, séparée de *aa* par une spirale de gros fil de fer; *cc*, une toile de chanvre tendue sur *bb*, et dont les bords sont fixés sur le fond et sur le rebord du tambour, par des arcs de cercles en fer *d*, *d'*, serrés par des boulons.

Les liquides, contenant le bicarbonate, étant dépourvus de viscosité, l'alimentation ne peut pas se faire comme avec les sirops de sucre. Pour éviter les projections en dehors de l'appareil et les déperditions d'ammoniaque, on a été con-

duit à faire tourner le tambour dans une enveloppe complétement fermée, en l'alimentant de la manière suivante : le mélange de liquide et de bicarbonate est introduit dans le tambour en marche par un tube *tt'* (*fig.* 8) en fer creux, animé, dans le sens vertical, d'un mouvement alternatif de va-et-vient tel que son extrémité *t'*, recourbée et rétrécie, projette successivement le liquide en chaque point de la hauteur de la toile. L'extrémité supérieure de *tt'* est coudée pour recevoir un caoutchouc, qui lui amène les matières d'un réservoir R.

Le bicarbonate déposé sur la toile y forme une succession de couches très-minces. Le chargement est continu et parfaitement équilibré, ce qui est la condition essentielle de la bonne marche d'un centrifuge. Quand le tambour est suffisamment chargé, c'est-à-dire quand la couche de bicarbonate arrive à 0m,01 du rebord *m*, on arrête l'alimentation et l'on adapte le caoutchouc à un tube voisin, qui amène, dans *tt'*, l'eau de lavage contenue dans un réservoir S. La distribution recommence et le bicarbonate se lave par déplacement successif. Pour diminuer la perte de bicarbonate, qu'entraîne sa dissolution partielle dans les eaux de lavage, ces eaux, à la sortie de l'appareil, sont divisées en deux parts égales ; la première va rejoindre la masse des liquides filtrés, tandis que la seconde est réservée pour commencer le lavage d'un chargement suivant. On arrive ainsi à réduire à moins de 2 p. 100 la perte de bicarbonate dissous.

Le couvercle de l'enveloppe est formé de deux parties, dont l'une *ss* (*fig.* 8 et 9), mobile autour de charnières *k*, constitue la porte par laquelle se fait la vidange. La partie fixe *rr* est percée de deux trous, l'un pour le passage de l'arbre, l'autre pour celui du tube distributeur. La surveillance du chargement se fait par un large orifice, pratiqué sur *ss* et bouché par un tampon ou une plaque de verre.

En prévision des fuites d'air par les joints, le canal T, par lequel s'écoulent les liquides filtrés, est raccordé à une pièce de fonte contenant une soupape *p*, qui s'ouvre ou se ferme, suivant qu'on embraye ou qu'on désembraye le centrifuge. Une tubulure *v* reçoit un tuyau aboutissant au bas de la tour à coke, de telle sorte que l'aspiration du ventilateur agit dans ce centrifuge, dès qu'il est en marche.

Les absorbeurs et les centrifuges étant naturellement placés au rez-de-chaussée, il est nécessaire d'élever les liquides, sortant des premiers, pour les conduire dans les seconds. On se sert, à cet effet, d'une simple pompe centrifuge, installée au fond du réservoir qui reçoit les produits des absorbeurs. Ce petit appareil a l'avantage de délayer parfaitement le précipité dans le liquide et de l'y mettre en suspension ; de plus, on n'a pas à redouter avec lui les encrassements, auxquels serait exposée une pompe ordinaire à piston.

Le liquide est élevé par cette pompe dans un canal circulaire, établi au-dessus de la rangée des centrifuges et muni d'un agitateur à mouvement lent, pour tenir le bicarbonate en suspension.

Quand les réactions dans les absorbeurs se sont effectuées complétement avec les proportions voulues de matières, la filtration du précipité ne laisse rien à désirer ; le bicarbonate est bien ressuyé, et il tombe en poudre sous les raclettes. Si, au contraire, la réaction fondamentale n'est pas terminée, soit que l'acide carbonique ait manqué, soit que la durée du travail ou l'agitation n'aient pas été suffisantes, la filtration est lente et pénible ; le précipité contient trop d'eau et se change en pâte, dès qu'il est manié. Il y a donc là un moyen de reconnaître si le travail antérieur a été bien conduit.

Troisième opération. Torréfaction. — Cette opération a pour but de décomposer le bicarbonate par l'action de la chaleur et de recueillir, d'une part, le carbonate neutre formé et, d'autre part, les vapeurs d'eau et l'acide carbonique. Elle s'effectue dans un cylindre fixe horizontal, à l'intérieur duquel se meuvent des lames hélicoïdales, chargées de retourner le bicarbonate, qu'on introduit à l'une des extrémités.

Les *fig.* 11, 12, 13 (Atlas, Pl. III) représentent différentes coupes d'un torréfacteur et de sa maçonnerie. Cet appareil se compose d'un cylindre en tôle, de 8 à 10 millimètres d'épaisseur, de 1^m à $1^m,10$ de diamètre, sur 4^m à $4^m,50$ de longueur, fermé par deux fonds plats et établi au-dessus d'un foyer, à une distance de 2 mètres environ, assez grande pour que le rayonnement direct ne puisse produire des coups de feu. Les gaz de la combustion s'élèvent dans l'espace circulaire compris entre le cylindre et la voûte de la maçonnerie, puis descendent, par un carneau C, muni d'un registre, dans un canal général des fumées.

Dans l'intérieur du cylindre se meuvent, à raison de sept à huit tours par minute, trois fortes lames hélicoïdales qq, q_1q_1, q_2q_2, en fer forgé, de $0^m,20$ de large, rivées, de mètre en mètre, sur des pattes portées par trois cercles f; les extrémités de ces lames sont fixées sur des manchons en fonte m, m', calés sur des bouts d'arbres p, p', qui reposent sur des paliers extérieurs et dont l'un porte un engrenage, destiné à transmettre aux lames un mouvement de rotation autour de l'axe géométrique du cylindre.

L'introduction du bicarbonate se fait par un distributeur mécanique, qui se compose essentiellement d'un moyeu hexagonal, en fonte, *aa*, portant six palettes rectangulaires en tôle et calé sur un arbre, mû par une roue à rochet, dont le mouvement peut être réglé à volonté. Ce moyeu est établi à l'intérieur d'une enveloppe en fonte, qui, d'un côté, porte une trémie *bb* où l'on verse le bicarbonate et, de l'autre, s'ajuste, par une partie *dd*, sur un cadre en fonte, rivé lui-même sur le torréfacteur. La pièce *dd* et ce cadre forment un large canal rectangulaire, par lequel le bicarbonate, échappé des palettes, passe pour tomber dans le cylindre.

La pièce *dd* est en communication, par un coude, avec un large tuyau HH, entouré d'une chemise, où circule de l'eau froide, et faisant fonction de condenseur des vapeurs d'eau, qui contiennent de petites quantités d'ammoniaque. Le liquide recueilli est utilisé pour la dissolution du sel. L'acide carbonique froid est dirigé vers les absorbeurs.

La trémie doit toujours contenir une certaine provision de bicarbonate, afin d'intercepter la communication entre l'atmosphère et les gaz du torréfacteur. Le distributeur s'encrasserait, si on le laissait rempli pendant un arrêt trop prolongé de l'appareil; la chaleur durcirait le carbonate, au point d'occasionner des ruptures dans les mécanismes, à la reprise du travail. Il convient donc de n'arrêter qu'après la vidange complète du distributeur, en ayant soin, pour empêcher l'accès de l'air, de fermer le fond de la trémie par une plaque de tôle lutée avec du bicarbonate.

La position de l'orifice d'alimentation montre que les matières cheminent de l'avant à l'arrière; elles sont finalement chassées par les hélices dans une caisse cylindrique en tôle D, réunie par un coude au cylindre; cette caisse, munie d'une porte en fonte r, à charnières, serrée par des boulons à rotule sur un cadre en fonte raboté, est entourée d'une substance peu conductrice, afin que la chaleur du carbonate s'y conserve et s'oppose aux condensations d'eau.

Comme le cylindre ne contient jamais qu'une assez faible quantité de matière, laquelle est d'ailleurs peu conductrice, l'enveloppe serait exposée à une détérioration rapide, si la température ne restait pas à peu près invariable. Ce dernier résultat s'obtient en ajoutant au cylindre un appareil thermo-régulateur, qui gouverne la combustion, en réglant l'admission d'air dans le foyer. La porte du cendrier est fermée et ne s'ouvre que pour la vidange des cendres; l'air arrive sous la grille, par un canal spécial, dont l'orifice d'entrée porte une soupape, que le thermo-régulateur seul est chargé de manœuvrer. Le mouvement de celui-ci est dû aux dilatations et contractions de l'air emprisonné dans un réservoir, soumis aux variations de température qu'on veut régler.

Dans le torréfacteur à soude, ce réservoir est un simple tube en fer, placé en *ll*, dans le cylindre même. Le thermo-régulateur est réglé de manière à ce que les gaz aient, à l'issue du torréfacteur, une température d'environ 280°.

Pour éviter les effets de la dilatation, le torréfacteur est isolé de l'arrière du four; il traverse, à cet effet, une voûte circulaire, qu'il ne touche pas, et il repose, par des oreilles *vv*, sur des niches pratiquées dans la maçonnerie; les glissements sont facilités par l'interposition de plaques de tôle. La caisse de sortie est munie de pieds à roulette, afin qu'elle puisse suivre le torréfacteur, dans ses mouvements d'avance et de recul.

Le cylindre, tel que nous venons de le décrire, ne pouvant pas être un vase absolument clos, il est nécessaire, pour éviter les fuites, de le soumettre à l'action aspirante du ventilateur. Mais, comme une aspiration trop énergique ferait rentrer beaucoup d'air par les fissures et diminuerait ainsi la pureté de l'acide carbonique, il convient de la modérer. On parvient à maintenir la pression, dans le cylindre, à 1 ou 2 millimètres d'eau seulement au-dessous de la pression atmosphérique, au moyen d'un gazomètre placé sur le tuyau d'évacuation de l'acide carbonique. Ce gazomètre est représenté par la *fig.* 14; l'acide carbonique y pénètre par un tuyau *a*, et s'en échappe par un autre *b*. La cloche, suspendue à un balancier, est équilibrée de manière que le niveau intérieur de l'eau dépasse de 2 millimètres le niveau extérieur.

Si l'on suppose que la cloche soit au haut de sa course et que le ventilateur commence à aspirer le gaz par le tuyau *b*, cette cloche ne tardera pas à descendre, car le débit du torréfacteur ne suffira pas à l'appel énergique qui se produit par le tuyau *b*; l'orifice de sortie étant disposé de manière à diminuer graduellement, à mesure que la cloche baisse, il arrivera un moment où, la perte et le gain de gaz étant égaux, la descente cessera et l'équilibre sera établi.

Grâce à l'emploi d'un gazomètre de ce genre, on peut arriver à ce que l'acide carbonique du torréfacteur ne contienne pas plus de 6 à 8 p. 100 d'air.

La forme sous laquelle se présente le carbonate de soude torréfié varie suivant le degré d'humidité du bicarbonate. Si ce dernier sel est bien ressuyé, le carbonate est en poudre; si, au contraire, il reste une trop grande quantité d'eau, le carbonate est en petites boulettes, dont la grosseur augmente avec l'humidité du bicarbonate. L'imperfection du travail dans les absorbeurs est donc indiquée par les torréfacteurs, comme par les centrifuges. Il existe, d'ailleurs, d'autres moyens de contrôle, que nous ferons connaître un peu plus loin et qui permettent de corriger, en temps utile, la marche du travail.

Quatrième opération. Distillation. — Les liquides filtrés contiennent du sel marin non décomposé, du chlorhydrate et du bicarbonate d'ammoniaque. Lorsqu'on en verse quelques litres dans un ballon et qu'on leur applique une

chaleur graduelle, on obtient d'abord un dégagement d'acide carbonique, sensiblement exempt d'ammoniaque. Celle-ci n'apparaît que très-tard, quand la température approche de 100°, puis elle distille avec le reste de l'acide et se condense avec les vapeurs d'eau; la proportion d'acide carbonique est alors devenue très-faible. Cette expérience montre qu'une distillation bien entendue des liquides peut fournir une quantité très-notable d'acide carbonique pur. On est, par suite, conduit à fractionner l'opération en trois temps : 1° distillation de l'acide pur; 2° distillation du reste d'acide mêlé d'ammoniaque; 3° distillation finale de l'ammoniaque, après son déplacement par la chaux.

La première distillation, la seconde et le traitement par la chaux n'offrent aucune difficulté; mais il n'en est pas de même de la dernière distillation, où le liquide, qui doit être distillé d'une manière continue et jusqu'à la dernière trace d'ammoniaque, renferme la chaux en excès, le sable et les silicates, contenus dans le calcaire employé, et doit à la présence de la première de ces matières la propriété de produire une énorme quantité de mousse.

Les *fig.* 5 et 6 (Atlas, Pl. VI) indiquent les petits appareils destinés, le premier I à la distillation de l'acide carbonique, le second II à celle de l'acide et de l'ammoniaque;

La *fig.* 7 montre l'appareil à chaux, où s'opère le traitement des liquides par cette base;

La *fig.* 9 représente le grand distillateur, où s'opère la distillation finale;

La *fig.* 10 est l'un des condenseurs qui reçoivent et condensent les vapeurs d'eau et d'ammoniaque, sortant du grand distillateur;

Enfin la *fig.* 11 est la coupe du condenseur de gaz ammoniac, dans lequel ce gaz rencontre de l'eau salée et s'y dissout.

Tous les appareils de distillation sont chauffés avec de la vapeur, empruntée à un générateur ordinaire.

Le petit distillateur I se compose de trois compartiments, que les liquides, arrivant par le tuyau *a*, suivant un mode continu et régulier, parcourent successivement, de haut en bas, tandis que la vapeur, admise par le tuyau *v*, circule en sens inverse; les cônes renversés *dd*, *d'd'*, *d''d''* ont pour effet de rabattre les gaz et les vapeurs, en les obligeant à barboter dans les liquides. La quantité de vapeur est réglée de manière à ce que la température varie entre 50 et 60° dans le compartiment supérieur. L'acide carbonique produit se dégage par la tubulure U et est dirigé dans le gazomètre régulateur.

Le petit distillateur II est entièrement semblable au premier; le jeu de la vapeur et du liquide y est le même; seulement le liquide est à la température d'ébullition dans tous les compartiments. Comme il suffit d'y balayer simplement le reste d'acide carbonique, la consommation de vapeur y est bien moins considérable que dans l'autre, où le liquide doit être porté à 100°. Les produits du n° II sont dirigés dans l'appareil à dissoudre le gaz ammoniac *fig.* 11).

Le liquide passe ensuite, par le tuyau *c*, dans l'appareil à chaux, formé d'un cylindre horizontal en tôle, parfaitement étanche, dans l'intérieur duquel se meut lentement un arbre armé de palettes en fer. La chaux, en pâte épaisse, est distribuée par une vis horizontale (*fig.* 8) tournant dans un canal *oo*, alimenté par la trémie T; la vitesse de rotation est réglée de manière à maintenir un excès de chaux dans le liquide. La chaux, éteinte dans de grands bacs en bois, est tamisée sur des cribles en gros fils de fer, à mailles de 0m,005.

La décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque par la chaux dégage de la

chaleur. Comme le liquide entrant est déjà à la température d'ébullition, cette réaction tendrait donc à le faire bouillir et à provoquer dans l'appareil une pression favorable aux fuites d'ammoniaque. Pour éviter cet inconvénient, on refroidit le cylindre, en l'arrosant d'eau froide, comme les absorbeurs.

Du cylindre le liquide passe, par le tuyau *d*, dans le grand distillateur (*fig.* 9), qui exige une construction spéciale, en raison des dépôts de sulfate de chaux qui s'y forment d'une manière continue. L'enveloppe est tout entière composée de tôles rivées sans joints. La division en compartiments est obtenue simplement par des tôles horizontales, rivées sur l'enveloppe : chacune d'elles porte quatre cônes pour détruire la mousse (*fig.* 12), coiffés de quatre autres cônes pour rabattre la vapeur. Ceux-ci sont maintenus par des pattes, à 5 ou 6 centimètres du fond, et laissent ainsi à la vapeur un large passage circulaire. Chaque fond (*fig.* 13) porte un trou d'homme, d'une construction très-simple : une tôle verticale, de $0^m,20$ de haut, est rivée sur le bord d'une ouverture elliptique, pratiquée au milieu du fond, et est coiffée par un chapeau, de forme semblable, retenu par des pattes. Lorsque des engorgements se manifestent, par suite des dépôts de sulfate de chaux, on suspend l'alimentation et on achève la distillation des liquides mis en œuvre. Lorsque l'appareil est refroidi, on y pénètre par la partie supérieure et on nettoie successivement les divers compartiments, après avoir démonté les chapeaux.

Le distillateur possède huit compartiments. Le plus élevé ne reçoit pas de liquides; il sert à purger la vapeur, comme une hausse de chaudière; le second reçoit les eaux de retour des condenseurs, qui arrivent par le tuyau *cc;* dans le roisième tombent ces eaux, partiellement distillées, ainsi que les liquides traités par la chaux.

Les produits de la distillation se rendent, par le tuyau *ff*, dans un large canal en fonte, qui les distribue, à droite et à gauche, à des condenseurs, dont l'un est représenté *fig.* 10. Les vapeurs sont admises par quatre branchements en fonte *hh*, partant d'une tubulure *s*, dans un espace annulaire, compris entre deux cylindres de tôle concentriques, rivés en haut sur une couronne, qui porte les branchements, et boulonnés en bas sur une deuxième couronne *tt*, supportée par quatre pieds dans un bassin de fonte; deux de ces pieds sont creux et remplissent l'office de conduits, par lesquels les eaux condensées se rendent dans un tuyau *uu*, venu de fonte avec le bassin. Ce tuyau communique avec un canal F, qui reçoit les eaux de tous les condenseurs et qui porte deux tubulures, l'une, en dessous, pour l'écoulement des eaux ammoniacales dans le distillateur, l'autre, en dessus, pour le dégagement du gaz ammoniac, qui se rend dans les cuves de dissolution. L'enveloppe *rr* contient de l'eau froide constamment renouvelée.

L'appareil de dissolution se compose de deux grands vases en tôle M et M' (*fig.* 11), communiquant par un large canal, munis d'agitateurs et plongés dans une enveloppe pleine d'eau froide. Le gaz arrive en M par la tubulure B, en même temps que l'eau salée par le tube *aa;* tous les deux passent ensuite en M'. Les surfaces des deux vases suffisent amplement à l'absorption du gaz.

Le travail dans tous les appareils de distillation est continu; comme la production en acide carbonique et en ammoniaque caustique est en raison de la quantité de liquide fourni au premier petit distillateur, il convient de veiller tout spécialement à la régularité de la distribution de ce liquide.

Pour la bonne marche de l'opération, il est essentiel que la vapeur soit fournie aux appareils sous pression constante. C'est un résultat qu'on obtient facilement,

à 1/10 d'atmosphère près, au moyen d'un réservoir de détente (1), interposé entre la chaudière et les appareils.

Cinquième opération. Four à chaux. — Les gaz fournis par le four à chaux doivent être, autant que possible, riches en acide carbonique. De plus, la chaux doit être propre, exempte de mâchefer et de croûtes de silicates. Ce double résultat est atteint par l'emploi d'un four continu, dans lequel le combustible est brûlé à part sur des grilles. En employant un combustible peu hydrogéné, tel que le coke, on peut arriver à transformer en acide carbonique les 19/20 de l'air qui traverse les grilles.

La *fig.* 11 (Atlas, Pl. II) représente la disposition de la maçonnerie du four. Il est muni de trois ouvertures d'extraction, avec portes en fonte, serrées par des boulons à rotule; on évite ainsi toute introduction d'air par ces ouvertures, excepté pendant l'extraction, dont la durée est d'ailleurs assez courte, pour qu'il n'y ait pas lieu de modifier la marche des absorbeurs.

Le calcaire est introduit, par charges mesurées, à des intervalles de temps égaux. Pour opérer cette introduction dans un temps très-court, le calcaire est disposé d'avance sur une large rigole, qui, par un mouvement de bascule, s'incline et vient placer son extrémité sur le bord de la pièce en fonte *aa*, qui forme la gueule du four. Cette pièce est fermée par un couvercle *bb*, mobile autour de charnières et qui peut se soulever au moyen d'un levier.

Le ventilateur, qui aspire, dans les absorbeurs, les gaz du four à chaux, ne gouverne pas en réalité la combustion, car une partie de l'acide carbonique en excès doit être rejetée dans l'atmosphère; l'évacuation a lieu par la cheminée U, qu'on peut mettre en communication avec celle de l'usine, afin de rendre le tirage plus constant. L'allure du four, réglée par un registre, placé dans la cheminée, est ainsi rendue indépendante de la demande plus ou moins variable des absorbeurs.

A l'issue du four, les gaz ont une température variable suivant l'humidité du calcaire, mais généralement supérieure à 200°. Il convient de refroidir la partie utilisée, en lui faisant traverser un cylindre rempli de coke, à travers lequel découle constamment de l'eau froide.

Calcul des réactions.

Les tableaux suivants, empruntés au même mémoire, donnent une idée exacte des proportions de matières mises en œuvre, rapportées aux proportions équivalentes 58,5 NaCl, 17 AzH^3, 22 CO^2, etc.

DISTRIBUTEUR DE L'EAU SALÉE.

	Entrées.	Sorties.	
		Pour aller aux absorbeurs.	Pour aller au condenseur à ammoniaque.
Eau	188	94	94
Sel	58,5	29,95	29,25

CONDENSATEUR DE GAZ AMMONIAC.

	ENTRÉES.		SORTIES.
	Venant du distributeur.	Venant des distillateurs.	Pour aller aux absorbeurs.
Eau....................	94	6	100
Sel..................................	29,25	»	29,25
Gaz ammoniac.................	»	17	17
Acide carbonique......................	»	4	4

ABSORBEURS.

	ENTRÉES.						SORTIES
	Venant du distributeur	Venant du condenseur à ammoniaq.	Venant du four à chaux.	Venant des torréfacteurs	Venant des distillateurs.	TOTAL.	Allant à la filtration.
Eau........	94	100	»	»	»	194	194-12 retenu par la réaction..... 182
Sel....	29,25	29,25	»	»	»	58,5	Un tiers de sel employé......... 19,5
Ammoniaque.... .	»	17	»	»	»	17	
Acide carbonique...	»	4	15	14,37	8,8	42,17	
Sel ammoniac.....	»	»	»	»	»	»	Deux tiers d'équivalent......... 35,7
Carb. d'ammoniaq.	»	»	»	»	»	»	Mélange de bi et sesqui-carbonate. 18,4
				»	»	»	
Bicarbonate de soude	»	»	)	»	»	»	58

FILTRATION (centrifuges).

	ENTRÉES	SORTIES	
	Venant des absorbeurs.	Allant aux torréfacteurs.	Allant aux distillateurs.
Eau........	182+23,5(lavage)	14	191,15
Sel	19,5	»	19,5
Sel ammoniac..............................	35,7	»	35,7
Carbonate d'ammoniaque.....	18,3	»	18,3
Bicarbonate de soude....................	56	55	1

TORRÉFACTION.

	ENTRÉES	SORTIES.		
	Venant des centrifuges.	Allant à la dissolution du sel.	Allant au gazomètre	Allant au magasin.
Eau	14	19,9	»	»
Bicarbonate de soude	55	»	»	»
Acide carbonique	»	»	14,37	»
Carbonate neutre de soude	»	»	»	35

DISTILLATION.

	ENTRÉES.				SORTIES.			
	Venant des centrifuges.	Venant des chaudières à vapeur.	Venant du four à chaux	TOTAL.	Allant au condenseur.	Allant au gazomètre.	Allant à la rivière.	TOTAL.
Eau	191,5	34—0,7 +6+85	32,3	348,1	6	»	3'3,9	355,9
Sel	19,5	»	»	»	19,5+0,7 = 20,2	»	»	20,2
Sel ammoniac	35,7	»	»	35,7	»	»	»	»
Carbonate d'ammoniaque	18,3	»	»	18,3	»	»	»	»
Bicarbonate de soude	1	»	»	1	»	»	»	»
Hydrate de chaux	»	»	7,86 HO 24,44 CaO	32,3	»	»	1,95 HO 6,05 CaO	8
Gaz ammoniac	»	»	»	»	17	»	»	17
Acide carbonique	»	»	»	»	4	8,8	»	12,8
Chlorure de calcium	»	»	»	»	»	»	»	36,4

L'ensemble des appareils distillatoires recevait :

1° Dans le premier petit distillateur, 34 kilogrammes de vapeur, dont 0,7 sont emportés avec l'acide carbonique produit. Le bicarbonate de soude (1 kilogr.) se transforme en 0,7 de sel marin ;

2° Dans le deuxième ptt distillateur, 6 kilogr. de vapeur qui vont se condenser dans le condenseur de gaz ammoniac ;

3° Dans l'appareil à chaux $24^k,44$ de chaux anhydre (il en faut théoriquement 18,6) avec $7^k,86$ d'eau d'hydratation et $32^k,3$ d'eau libre. La réaction met en liberté 11,8 kilog. d'eau ;

4° Dans le grand distillateur, 85 kilogr. de vapeur pour la distillation de l'ammoniaque.

Ces chiffres sont tous d'un grand intérêt pour qui veut faire le projet d'une usine à ammoniaque.

Nous tirerons encore, des données fournies par MM. Schlœsing et Rolland, les indications suivantes :

En rapportant toujours les données à l'emploi d'un équivalent soit 58,5 de chlorure de sodium, on emploiera 208lit,7 d'eau salée (D 1,181 à 23 degrés B), soit 246k,5, et on retirera des essoreuses 238lit,2 (D 1,118), soit 266 kilogrammes.

A la sortie de l'absorbeur qui recevait l'ammoniaque, le liquide donnait à l'analyse :

Eau	100
Sel	30
Ammoniaque	8,8
Acide carbonique	9
	147,8

La densité était 1,117. Un litre contenait donc 70gr,5 d'ammoniaque. Quand le taux devenait plus faible, on devait rajouter de l'ammoniaque, cette addition se faisait d'une façon continue dans le compartiment supérieur du grand distillateur.

Les liquides filtrés par les centrifuges avaient pour densité 1,118 et contenaient :

Eau	100	
Sel	10,2	
Sel ammoniac	18,6	
Ammoniaque	2,95	} 9,6
Acide carbonique	6,65	
Bicarbonate de soude	0,50	
	138,90	

0,5 de bicarbonate de soude équivalent à 0,1 d'ammoniaque, l'analyse devait donc accuser dans les liquides filtrés 0gr,245 d'ammoniaque dans 10 centimètres cubes. Quand ce taux était dépassé, c'est que la carbonatation n'avait pas été poussée à sa limite.

En résumé, en partant de 58,5 kilogr. de sel pur, on obtient comme résultats principaux, dans les diverses opérations :

Poids du sel (pur) mis en œuvre	58,5
— du sel perdu	20,2
— du carbonate de soude fabriqué	35,0
— de la chaux vive employée	24,5
— de la vapeur nécessaire aux distillations	125,0
(Poids de houille correspondant en admettant une vaporisation de 7 kil.)	17,6

Distribution des matières. — Dans la description que nous avons donnée précédemment des appareils, nous avons supposé une seule série d'absorbeurs ; en réalité, il doit y en avoir toujours au moins deux, entre les-

quelles il faut partager également les gaz et les liquides. Dans ce cas, on a à distribuer :

1° L'eau salée aux séries d'absorbeurs et au condenseur de gaz ammoniac;

2° Les liquides filtrés par les centrifuges à la distillation;

3° Les eaux salées ammoniacales aux séries;

4° et 5° L'acide carbonique pur et les gaz du four à chaux.

Eau salée. — La figure 14 (Atlas, pl. III) représente l'appareil chargé de la distribution de l'eau salée.

AA, roue en bois, à mouvement de rotation lent et régulier; *m*, *n*, *m'*, *n'*, godets en cuivre, ramassant l'eau salée dans la bâche en bois BB, doublée de plomb, et la déversant respectivement, par les tuyaux *t*, *u*, *t'*, *u'*, dans les rigoles R, S, R', S' qui la conduisent dans des tuyaux communiquant, soit avec les absorbeurs, soit avec le condenseur de gaz ammoniac; R et R' correspondent aux deux séries, S et S' au condenseur. Les quatre godets *m*, *m'*, *n*, *n'* peuvent être égaux; dans ce cas, le volume d'un godet, multiplié par le double du nombre de tours de la roue en vingt-quatre heures, doit être égal au volume d'eau salée qu'une série doit recevoir dans ce même temps. Le niveau dans la bâche doit être constant.

Dans le cas où l'on veut suspendre le fonctionnement d'une série et, par suite, la distribution d'eau salée qui lui est dévolue, il suffit de renverser le sens des rigoles correspondantes, en les faisant tourner autour de l'axe *o* et en plaçant des cales sous leurs extrémités, de manière à faire retomber dans la bâche le liquide qu'elles reçoivent.

Liquides à distiller. — Les appareils distillatoires forment une série unique, mais il faut pouvoir réduire subitement l'alimentation de moitié, quand on arrête une des séries d'absorbeurs. Il suffit, pour cela, de confier cette alimentation à une roue en bois à godets de plomb, semblable à la précédente, et versant dans deux rigoles à bascule. La vitesse de la roue et le volume des godets sont calculés de manière à ce que le débit des liquides filtrés soit à celui de l'eau salée dans le rapport indiqué précédemment pour les volumes. Toutefois, comme il est impossible d'observer si bien ce rapport qu'il ne se produise, à la longue, un déficit ou un trop-plein des liquides à distiller, le distributeur doit être complété par une disposition accessoire.

La pompe, qui élève dans la bâche du distributeur les eaux de la cuve des centrifuges, a un débit supérieur à celui de ce distributeur, de telle sorte qu'un trop-plein, toujours en activité, gouverne le niveau dans la bâche. En disposant ce niveau, de manière à le faire varier avec celui de la cuve, il est évident que si la consommation par le distributeur est trop forte, la hauteur d'eau dans cette cuve baissera; elle diminuera en même temps dans la bâche; par suite, les godets se remplissant moins dépenseront des quantités moindres de liquide. Le contraire se produira quand la consommation sera trop faible.

La figure 15 représente le petit mécanisme destiné à relier les niveaux de la cuve et de la bâche. F est un flotteur, placé dans la cuve, agissant sur l'extrémité d'un levier *abo*, qui est muni d'un contre-poids P, servant à régler l'équilibre du

système; *pq* un tuyau de trop-plein *mn*; un bout de tuyau, relié à *pq* par un tuyau en caoutchouc et suspendu au levier par son extrémité *m*.

Eau salée ammoniacale. — L'eau salée et le gaz ammoniac reçus dans le condenseur sont réglés, l'une par le distributeur d'eau salée, l'autre par l'alimentation des appareils distillatoires. Il ne s'agit donc que de distribuer également le liquide ammoniacal entre les séries, sans avoir à se préoccuper de sa quantité. Il suffit, pour cela, d'employer une roue à godets en fonte, fonctionnant dans une enveloppe en tôle exactement fermée. Le fond de cette enveloppe sert de bassin et reçoit le liquide ammoniacal par un large tuyau, relié au condenseur d'ammoniaque. Les rigoles sont encore à bascule et le niveau se règle de lui-même, en raison de la vitesse et du volume des godets.

Acide carbonique pur. — Ce gaz devant s'écouler dans les séries, au fur et à mesure de sa production, la distribution se réduit à un partage égal, comme pour les liquides ammoniacaux. Ce résultat s'obtient assez simplement, en plaçant, entre le gazomètre régulateur et les séries, un ventilateur supplémentaire, qui aspire le gaz et le foule dans un large canal, d'où il s'écoule par des orifices égaux dans les séries d'absorbeurs.

Gaz du four à chaux. — Cette distribution s'effectue au moyen d'un dispositif semblable au précédent, mais de dimensions plus grandes. Il n'est pas nécessaire, d'ailleurs, d'obtenir ici un partage parfait, car la source du gaz est surabondante et, de plus, la portion qui doit circuler dans chaque série n'est assujettie qu'à la condition d'offrir aux liquides un excès convenable d'acide carbonique.

Surveillance des réactions. — La surveillance des réactions dans les différents appareils s'exerce, soit par des essais alcalimétriques, soit par des analyses de gaz, ayant toutes pour type la détermination de l'acide carbonique dans un gaz non absorbable par la potasse. Quant à la proportion de sel, elle est vérifiée par l'aréomètre.

Les essais alcalimétriques permettent de déterminer : 1° le taux de l'ammoniaque introduite dans l'eau salée; 2° le taux de l'alcali restant dans les eaux filtrées; 3° le taux d'ammoniaque dans le liquide sortant du deuxième petit distillateur, dans les eaux de condensation des torréfacteurs, dans l'eau salée sortant de la tour à coke.

Par les analyses de gaz, on détermine le taux d'acide carbonique dans le gaz sortant du gazomètre des torréfacteurs, dans celui des foyers du four à chaux, dans les gaz qui sortent de ce four et enfin dans ceux qui s'échappent des absorbeurs.

La comparaison des chiffres ainsi déterminés avec les taux normaux fournit de précieux renseignements sur le fonctionnement des appareils.

Ce résumé de l'article de MM. Schlœsing et Rolland est presque entièrement empruntée à la Chimie technologique de Knapp, traduite par MM. Debize et Mérijot.

Arrivons maintneant à la description des nouveaux procédés employés par MM. Solvay et Boulouvard, autant du moins qu'on les connaît par les descriptions assez peu complètes faites jusqu'ici et par les brevets pris par les inventeurs :

PROCÉDÉ SOLVAY.

Préparation de la saumure ammoniacale avec le sel solide. — M. Solvay a breveté en 1865 un appareil dans lequel les proportions de sel et d'ammoniaque dans la saumure sont réglées automatiquement par la densité des liquides (fig. 300).

Le sel est chargé à la pelle dans un bac plat A divisé par des chicanes. Un filet

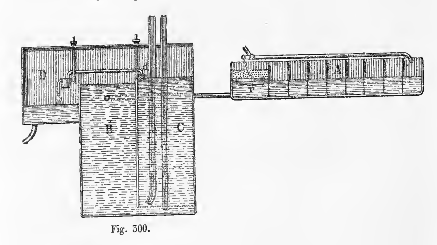


Fig. 300.

d'eau réglé par un flotteur très sensible r arrive à l'une des extrémités et parcourt toutes les divisions du bac à travers la masse de sel avant de sortir saturé à l'autre extrémité : une série de toiles métalliques empêchent les impuretés d'être entraînées. Cette saumure, ainsi obtenue au fur et à mesure de la demande des appareils, passe alors dans la caisse d'absorption d'ammoniaque. Les deux compartiments B et C communiquent en bas par un tuyau, et en haut par une ouverture dans la cloison; les compartiments B et D communiquent également en haut par une ouverture semblable. La saumure arrive en B et passe de là en C par le tuyau inférieur; elle rencontre dans ce compartiment l'ammoniaque qui arrive sous un faux fond percé de trous. En absorbant l'ammoniaque, la saumure diminue de densité et s'élève par suite à un niveau plus élevé qu'en B. Dans le compartiment C est un flotteur d qui porte un siphon indésamorçable, et mobile à volonté sur les glissières qui le supportent. Ce siphon fait communiquer le compartiment C avec le compartiment D : par suite, dès que le niveau du liquide atteint dans la caisse C le point voulu, et correspondant à l'absorption admise de gaz ammoniac, le siphon entre en jeu et fait passer la saumure ammoniacale dans la caisse D ; en même temps, il arrive de la saumure fraîche de B en C pour absorber de nouvelles quantités d'ammoniaque. L'écoulement de l'eau salée est donc parfaitement réglé par le fonctionnement des distillateurs, et on arrive à entretenir une relation exacte

entre le chlorure de sodium et l'ammoniaque, pourvu toutefois que celle-ci arrive parfaitement exempte d'acide carbonique, qui modifierait notablement la densité et, par suite, la marche du siphon.

Les traces de gaz inertes qui peuvent accompagner l'ammoniaque sont dirigées dans la saumure contenue dans le bac de dissolution, et abandonnent l'alcali volatil.

Ajoutons qu'une saumure saturée et marquant 25 degrés déposerait du sel en se saturant d'ammoniaque : il faut y introduire un petit filet d'eau qui est réglé par le flotteur même du bac à dissolution.

Enfin, dans le compartiment D, règne un serpentin destiné à refroidir la saumure échauffée par la dissolution de l'ammoniaque.

Préparation de la saumure ammoniacale en partant de l'eau salée naturelle. — L'eau salée telle qu'elle sort des trous de sonde contient, comme on l'a vu, des sels de chaux et de magnésie que l'on doit éliminer. Comme le carbonate d'ammoniaque précipite très incomplètement les sels magnésiens, on commence par éliminer ceux-ci par de la chaux, et les sels de chaux sont ensuite précipités par du carbonate d'ammoniaque. Une fois la saumure purifiée, il est nécessaire de rajouter du sel marin, parce que la présence de chlorures étrangers avait diminué la solubilité du chlorure de sodium.

Le carbonate d'ammoniaque peut être employé directement, ou bien on peut injecter de l'acide carbonique dans la saumure ammoniacale et décantée après chaulage. Il faut toutefois prendre soin de ne pas introduire plus d'un équivalent d'acide carbonique pour un d'ammoniaque. Cette purification peut se faire en même temps que l'addition d'ammoniaque dans l'appareil représenté figure 301. Une série de vases clos R R′ R″..... communique en haut et en bas par les tuyaux à robinet P et P′ avec l'absorbeur proprement dit A. Dans ces vases, des agitateurs W brassent le liquide pour faciliter l'absorption et régulariser le mélange. La circulation se produit d'elle-même par la différence de densité causée par l'addition de l'ammoniaque : on peut l'activer en interposant entre les vases communiquants une hélice animée d'un mouvement rapide. L'ammoniaque sèche arrivant des distillateurs par le tuyau T dans un faux-fond perforé, traverse l'eau salée et s'y condense, les gaz étrangers qui peuvent l'accompagner sont dirigés dans un laveur où ils se purifient. Un serpentin S, traversé par un courant d'eau froide, sert à absorber la chaleur dégagée dans la réaction (environ 500 calories par kilogramme d'ammoniaque). Une petite roue à augets *m* introduit une quantité mesurée de sel dans le saturateur pour amener l'eau salée au degré voulu.

On reconnaît que l'eau salée est suffisamment saturée par l'augmentation de volume qu'elle a subie, ce qu'indique un niveau d'eau fixé sur les vases R. Il ne peut plus, en effet, être question de se baser sur la densité comme dans le cas précédent, car l'appareil contenant, outre l'eau salée et l'ammoniaque caustique, du carbonate d'ammoniaque en proportions variables, la densité change d'une opération à l'autre.

Une fois un vase R plein, on ferme la communication avec le condenseur à ammoniaque, et l'on fait passer par pression la saumure dans un vase à décantation C, puis dans un vase B contenant un filtre cylindrique mobile en feutre porté par une

carcasse en tôle perforée, dans lequel s'accumulent les matières solides entraînées. La lessive parfaitement limpide est ensuite refroidie en circulant dans un long système de tubes rafraîchis extérieurement et intérieurement par un courant d'eau.]

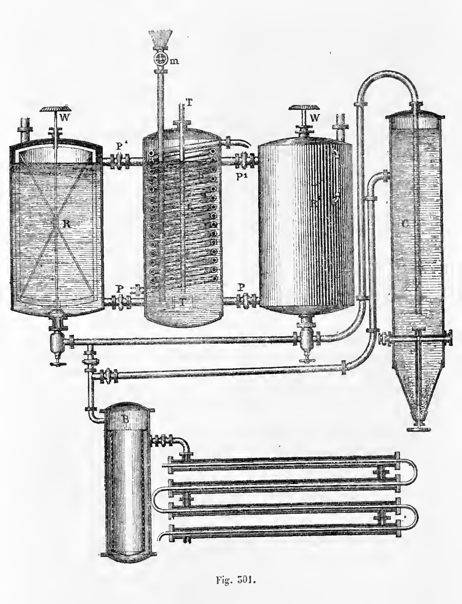


Fig. 501.

En 1879, M. Solvay a pris un nouveau brevet pour la purification des eaux salées; la saumure à purifier serait traitée à chaud par du carbonate de soude, avec addition d'un peu de chlorure de chaux pour précipiter sûrement tout le fer s'il y a lieu.

Carbonatation. — Dans ses nouvelles installations, M. Solvay carbonate les saumures ammoniacales dans d'énormes cylindres verticaux figure 302, en tôle ou en fonte, dont il a successivement porté la hauteur de 12 à 15 et 24 mètres. Ces cylindres sont constamment arrosés par de l'eau froide coulant en abondance le long des parois extérieures, pour maintenir la basse température nécessaire à l'achèvement des réactions comme nous l'avons vu plus haut. Afin de diviser l'acide carbonique dans le liquide que contiennent ces colonnes, on dispose un certain nombre de faux-fonds perforés de petits trous. Ces faux-fonds (fig. 303 et 304) ont la forme d'une calotte pourvue à la circonférence de dentelures dont les vides intermédiaires permettent au précipité de descendre dans la colonne, et donnent encore passage au liquide et au gaz lorsque les petits trous commencent à s'obstruer. Au-dessous de chaque diaphragme est une dalle plate perforée d'une ouverture centrale ou de plusieurs qui permettent au gaz de passer sans mélanger la saumure neuve arrivant dans l'absorbeur avec le liquide presque saturé du fond de l'appareil. Ces dalles reposent sur des cornières interrompues laissant un passage aux dépôts et au liquide.

Les diaphragmes sont un peu mobiles pour empêcher les dépôts de s'y accumuler, mais cependant ne doivent pas pouvoir être retournés par la pression du gaz en cas d'obstruction partielle. Pour cela ils sont maintenus par des sortes de buttoirs fixés aux cornières et qui ne leur laissent qu'un jeu déterminé.

Malgré ces précautions, les diaphragmes se bouchent quelquefois par des croûtes adhérentes. Il faut alors vider l'absorbeur dans un autre appareil, et le chauffer à la vapeur pour dissoudre les croûtes. L'absorbeur est remis en route après refroidissement.

La saumure entre dans l'absorbeur vers le milieu de sa hauteur : elle est fournie par un tuyau général embranché sur tous les absorbeurs et pénètre en forçant un clapet qui se referme automatiquement en cas d'arrêt. Le réservoir commun d'alimentation est à niveau constant. Il est fixé à environ 3 mètres en dessous du haut de l'absorbeur, est clos, et en communication avec la partie supérieure de l'absorbeur pour égaliser la pression.

Ce dispositif d'alimentation a pour but de maintenir dans le haut des colonnes d'absorption un liquide peu renouvelé et chargé d'acide carbonique, qui se trouve propre à retenir la majeure partie de l'ammoniaque entraînée d'en bas par les gaz non absorbés. D'après un brevet, pris par M. Solvay en 1876, de l'eau salée ou même du sel solide seraient introduits dans le haut des absorbeurs pour saturer de nouveau de chlorure de sodium la saumure appauvrie par la précipitation de bicarbonate de soude.

L'acide carbonique pénètre dans l'absorbeur par un faux-fond établi à la partie inférieure. Un clapet d'arrêt empêche le retour des liquides dans le tuyau à gaz lorsque la marche est interrompue. L'acide carbonique est comprimé assez fortement de façon à vaincre la pression du liquide et toutes les résistances qu'il rencontrera dans son mouvement. Le gaz va donc en se dilatant à mesure qu'il s'élève et ce travail détermine un refroidissement considérable qui concourt, avec l'arrosage extérieur, à maintenir la température modérée nécessaire à l'achèvement des réactions.

Avec des colonnes de 15 mètres, il faut donner à l'acide carbonique au moins

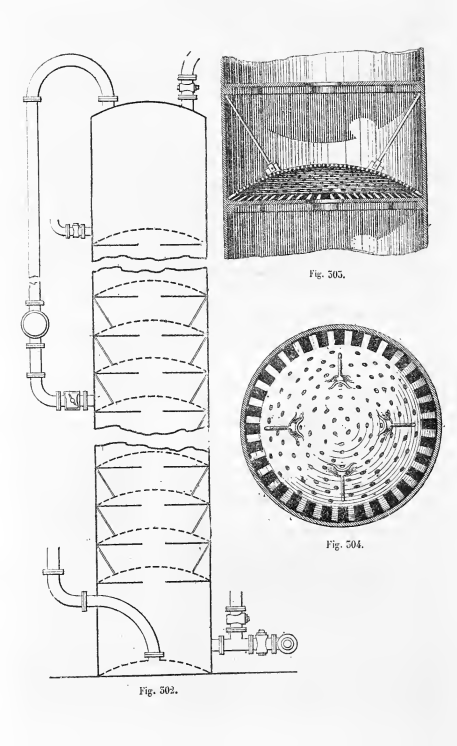


Fig. 303.

Fig. 304.

Fig. 302.

une pression de 1,75 atmosphère. La chaleur mise en liberté par cette compression est enlevée au gaz au moyen d'un système quelconque de tubes réfrigérants avant son entrée dans les appareils.

Dans un brevet de 1866, M. Solvay indique qu'il comprime le gaz à une haute pression pour le détendre ensuite (après refroidissement ?) en lui faisant produire un travail avant de l'envoyer aux absorbeurs; il arriverait ainsi à abaisser davantage la température de ses colonnes; il ne semble pas que ce procédé un peu compliqué soit utilisé.

On dispose de deux sources d'acide carbonique. La calcination du bicarbonate de soude fournit théoriquement la moitié de l'acide nécessaire dans un grand état de pureté (92 à 95 pour 100) quand on la fait en vases clos. Le restant est emprunté au four à chaux qui fournit la chaux vive nécessaire à la régénération de l'ammoniaque. Un four à chaux bien conduit fournit des gaz contenant 27 à 32 pour 100 d'acide carbonique. M. Solvay avait breveté l'emploi d'un jet de vapeur surchauffée pour enrichir à certains moments les gaz de son four à chaux, en favorisant la dissociation du calcaire. La réaction sur laquelle il s'appuyait est bien connue, mais le procédé n'a jamais dû être employé, car on déterminerait ainsi un refroidissement considérable dans le four et par suite on ne retirerait après que des gaz très pauvres.

L'acide carbonique du four à chaux est lavé et refroidi dans une tour arrosée d'eau, puis va aux pompes de compression, qui le lancent dans les absorbeurs. Ce travail de compression des gaz constitue une des grosses dépenses de charbon dans cette fabrication.

Les pompes envoient le gaz d'une façon intermittente, l'agitation du liquide est ainsi beaucoup plus intense, et on s'oppose mieux aux obstructions de la colonne.

Il est probable que l'on refoule alternativement du gaz riche et le gaz des fours à chaux, le second après introduction de la saumure fraîche, pour amener déjà la carbonatation à un degré avancé, l'autre pour finir la réaction. Toutefois, certains torréfacteurs de M. Solvay ne constituant pas des vases clos, il est possible que cette double distribution de gaz indiquée dans les premières descriptions ait été jugée inutile, depuis que les dimensions des colonnes ont été considérablement augmentées.

Nous avons vu que la carbonatation de la saumure ammoniacale est très aisée au commencement, mais aussi elle dégage une grande quantité de chaleur, et par suite nuit beaucoup au travail des absorbeurs en élevant la température des liquides. Dans la seconde période, l'absorption est lente, mais l'élévation de température relativement faible. Il est donc utile de ne pas effectuer la première période de la carbonatation dans l'absorbeur et de n'envoyer à cet appareil que des liquides déjà à demi saturés et refroidis préalablement. C'est dans ce but que M. Solvay envoie de l'acide carbonique lavé et purifié dans les compartiments supérieurs de la colonne distillatoire, de façon à carbonater préalablement la saumure dans les appareils de condensation.

A la sortie des absorbeurs, le gaz contient encore environ 10 pour 100 d'acide carbonique; il n'est donc réduit que d'un cinquième de son volume. L'ammoniaque entraînée par cette énorme masse inerte est bien en partie retenue par le liquide

pauvre et carbonaté de la partie supérieure de l'absorbeur, mais il est probable qu'on doit faire passer les gaz dans une tour arrosée avec l'eau salée allant aux condenseurs pour achever de retenir l'alcali volatil. On retient bien ainsi l'ammoniaque à l'état de tension, mais le courant gazeux doit toujours entraîner des fumées de carbonate d'ammoniaque solide, qui, n'ayant qu'une tension très faible, ne peut aller se dissoudre qu'imparfaitement dans le liquide qu'elle rencontre. Nous verrons plus loin l'ingénieuse solution adoptée par M. Schlœsing pour récupérer l'ammoniaque ainsi entraînée.

Le liquide saturé dans l'absorbeur est enlevé par le fond au moyen de tuyaux munis de robinets, l'extraction est intermittente.

Lavage et filtration du bicarbonate de soude. — Nous avons vu que M. Solvay s'attache à réintroduire constamment dans ses absorbeurs du chlorure de sodium au fur et à mesure que le liquide s'appauvrit par suite de la précipitation du bicarbonate de soude. Il doit ainsi modifier à son avantage les conditions d'équilibre dont il a été question plus haut et atteindre un degré de transformation un peu plus élevé qu'en ne réajoutant pas de sel marin dans les liqueurs. M. Solvay prétend même décomposer intégralement tout le chlorure de sodium tandis que par les méthodes ordinaires on n'en utilise que les deux tiers. L'assertion nous paraît très douteuse. et M. Solvay lui-même se charge de nous donner raison puisque, dans un brevet

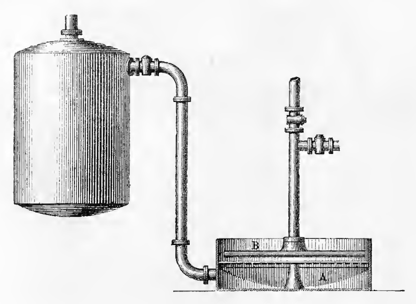


Fig. 305.

de perfectionnement pris à Bruxelles (n° 8180), il indique des appareils pour extraire le sel marin des liquides sortant des appareils distillatoires.

Quoi qu'il en soit, que la décomposition du sel marin soit intégrale ou non, il est certain qu'en ajoutant du chlorure de sodium dans ses saumures déjà saturées,

M. Solvay détermine la précipitation d'une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque avec le bicarbonate de soude. Dans les traitements ultérieurs, la présence de ce sel expose à des pertes d'ammoniaque par suite de la réaction inverse dont il a été plusieurs fois question, perte d'ammoniaque qui est accompagnée de la régénération d'une certaine quantité de chlorure de sodium. Pour éviter ces causes de perte, M. Solvay s'appuie sur ce que le chlorhydrate d'ammoniaque est plus soluble à chaud qu'à froid, tandis que la solubilité du bicarbonate de soude varie peu, tant qu'on n'atteint pas la température où ce sel tend à se décomposer. En chauffant donc à une température convenable le liquide chargé de précipité sortant de l'absorbeur, on dissoudra assez facilement le chlorhydrate d'ammoniaque avec une quantité relativement insignifiante de bicarbonate de soude. Cette opération se fait dans un appareil spécial chauffé par un serpentin, à la sortie de l'absorbeur, ou bien on lave le précipité avec de l'eau tiède.

Dans ses premiers essais de filtration, M. Solvay se servait d'essoreuses, il y a renoncé, sans doute parce que le sel obtenu était trop fin, il ne se laissait pas facilement laver. Il a depuis breveté un système basé sur l'emploi du vide.

A l'usine de Northwich, où l'on emploie les procédés de M. Solvay, la filtration se fait dans un tambour fermé A (fig. 305) divisé en deux par une surface filtrante horizontale. Le liquide à filtrer est réparti : sur le filtre, par un tourniquet hydrau-

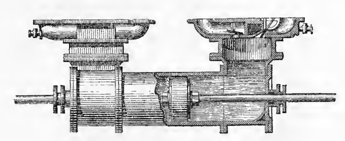


Fig. 306.

lique B; quand il y a une couche suffisante, on arrête la filtration et on introduit l'eau de lavage. Le vide se fait par l'intermédiaire d'un vase où l'appel est produit par une pompe à piston d'eau (fig. 306) supprimant à peu près complètement les espaces nuisibles, et retenant en dissolution l'ammoniaque volatile aspirée par le jeu de le pompe avant de l'envoyer dans l'atmosphère.

Après le lavage, on élimine l'eau interposée en aspirant de l'air à travers le précipité.

M. Solvay a breveté en 1876 un appareil de filtration plus compliqué (fig. 307 à 309) qui fonctionne bien, paraît-il, à Varangéville. Cet appareil permet une filtration continue associée à un lavage méthodique.

Il consiste en une caisse ronde à fond parabolique A divisée par des cloisons rayonnantes en un certain nombre de compartiments, 8 par exemple, d'après le brevet. Chaque compartiment est couvert par un treillis ou une plaque perforée G, sur laquelle est étendue une lame de matière filtrante, flanelle, toile, feutre, etc., maintenue en place et consolidée par un tissu métallique. Chaque compartiment se

prolonge jusqu'au pied de la caisse, et communique, suivant sa position actuelle, par des ouvertures pratiquées dans la plaque de fond P avec l'intérieur d'un petit vase *C* formant le socle de la caisse. Ce petit vase est divisé par des cloisons en trois parties : la partie c_1 reçoit les liquides fournis par les compartiments A_1, A_2, A_3, la partie c_2, les liquides fournis par A_8, et la partie c_3, les liquides fournis par A_5, A_6, A_7, enfin sous A^8 est une partie pleine.

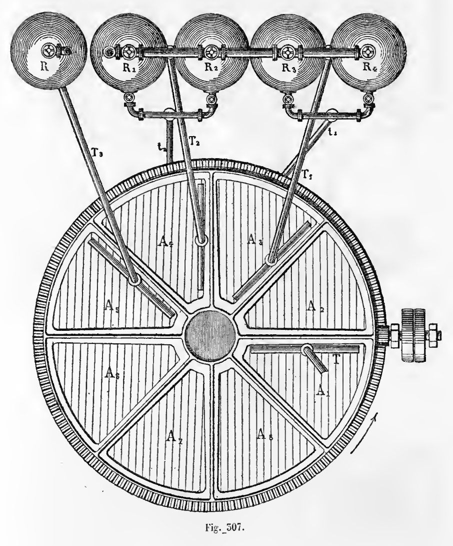


Fig. 307.

Le réservoir A tourne à volonté dans la direction indiquée par la flèche, sur le plateau de fond P. Ce mouvement est intermittent, de telle sorte que chaque compartiment vient se présenter successivement à la position A_1, pour recevoir le liquide sortant de l'absorbeur et arrivant par un tube perforé T et pour filtrer le bicarbonate. Le liquide filtré sous l'appel d'une pompe à vide arrive dans le com-

partiment c_1, et s'écoule par le tuyau t dans un réservoir en communication avec



Fig. 508.

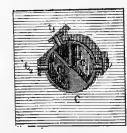


Fig. 509.

la pompe, il s'y mélange avec les liquides provenant des deux compartiments A_2 et A_3 chargés immédiatement avant. Le précipité de bicarbonate commence à se ressuyer sur le filtre A_2, celui qui est contenu dans le compartiment A_3 reçoit par le tuyau T_1 de l'eau de lavage provenant des réservoirs R_3 et R_4, qui a déjà passé sur le filtre A_4 et a été remontée en R_3 et R_4 par la boîte c_2 et le tuyau t_1. En A_4 tombe par T_2 de l'eau des réservoirs R_2 et R_1 ; cette eau a passé sur les compartiments A_5, A_6, A_7, est descendue dans la boîte c_3 et a été remontée par le tuyau t_2 dans les compartiments R_2 et R_1. Le dernier lavage se fait en A_5 par le tuyau T_3 avec de l'eau

pure provenant du réservoir R. Le précipité s'égoutte en A_6 et A_7 : le compartiment A_8 se trouve clos pendant qu'on fait le déchargement du sel lavé et ressuyé.

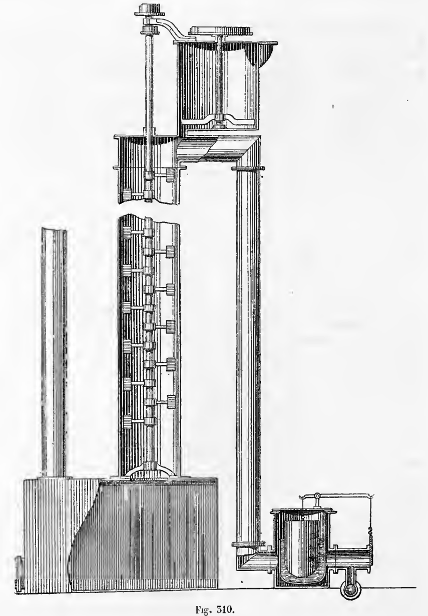


Fig. 310.

La pompe à air qui produit le vide est branchée sur le tuyau V, elle fait monter les eaux de lavage dans les réservoirs R_1, R_2, R_3, R_4. L'eau pure arrive par le tuyau V pour alimenter R. Les réservoirs R_1 et R_2, R_3 et R_4 sont disposés par paires de

façon que l'un puisse se remplir tandis que l'autre se vide. On peut régler ce travail soit par des robinets manœuvrés à la main, soit par des soupapes automatiques.

Réduction du degré du sel de soude. — Dans le cas où l'on demanderait le sel de soude à plus bas degré, il suffirait de terminer le lavage avec de l'eau salée dans les filtres. De l'eau salée marquant 25° B. donnerait du sel de soude à 80° Descroizilles, de l'eau salée marquant 19° B. du sel de soude à 84°.

Dessiccation du bicarbonate de soude. — Le bicarbonate de soude forme par lui-même un produit commercial. M. Solvay a breveté pour dessécher ce sel des appareils où le bicarbonate est constamment divisé en pluie fine dans un courant d'air chaud circulant en sens contraire de la marche du sel. La figure 310 représente un de ces appareils. Il faut avoir soin que la température soit constamment maintenue au-dessous de 45°, pour que le bicarbonate ne puisse commencer à se décomposer. M. Solvay a imaginé pour régler la température du courant d'air la disposition suivante : Un bassin plein d'eau à niveau constant est chauffé par le courant d'air; dans l'eau plonge un flotteur qui, au moyen d'un levier, commande une valve par laquelle peut arriver de l'air froid. Si la température s'élève, l'eau diminue de densité, le flotteur s'enfonce et fait ouvrir la valve; quand la température s'abaisse, l'effet contraire se produit.

Calcination du sel de soude. — Nous avons déjà signalé les difficultés que présente la calcination du bicarbonate de soude, et la nécessité de porter toute la masse du sel à une température suffisamment élevée pour augmenter sa densité.

Le problème n'est évidemment pas très facile à résoudre. M. Solvay a breveté successivement plusieurs types de torréfacteurs, dont nous donnerons ici une description succincte.

Un des premiers appareils brevetés consiste en un cylindre vertical, divisé par un certain nombre de cloisons horizontales, laissant alternativement des vides au centre et à la circonférence pour le passage de la matière. Les plateaux formant ces cloisons sont creux et traversés soit par un courant de vapeur, soit par de l'air chaud. Le bicarbonate est étalé en couches minces et incessamment remué par des bras armés de couteaux, commandés par un arbre vertical. Les couteaux, suivant le plateau, sont disposés de façon à refouler la matière vers les ouvertures. Le bicarbonate est introduit dans le premier compartiment de l'appareil par un distributeur traversé par un arbre à mouvement lent portant un certain nombre de bras. Le bicarbonate qui remplit ce distributeur assure l'étanchéité. Le gaz carbonique presque pur dégagé par la décomposition du bicarbonate dans cet appareil, est aspiré par les pompes, refroidi et dirigé dans les absorbeurs.

Ce type de torréfacteur doit assez mal travailler, parce que le bicarbonate, introduit un peu humide, tend à s'agglomérer et forme des morceaux dont le centre doit être imparfaitement décomposé. De plus, il colle sur les cloisons, et la transmission de la chaleur doit être très gênée. Enfin, la température du torréfacteur étant relativement basse, le sel obtenu par un tel procédé est forcément trop léger pour un grand nombre d'usages.

Pour obtenir un sel plus lourd, mais en se résignant à ne plus avoir du gaz carbonique pur, M. Solvay a breveté l'appareil représenté fig. 511, dans lequel le torré-

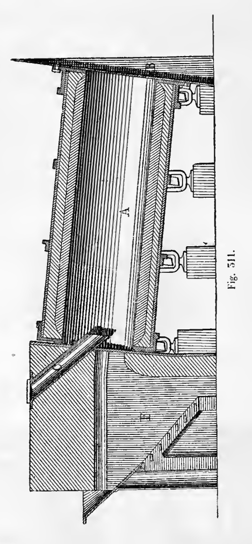


Fig. 511.

facteur proprement dit A consiste en un cylindre incliné en fer à garniture intérieure de briques tournant sur des galets. Le bicarbonate est introduit par un carneau C, habituellement clos dans la partie supérieure de ce cylindre, descend lentement et arrive à l'état de carbonate dans une chambre B située à l'autre extrémité. Le chauffage se fait directement par les gaz d'un foyer F à grille inclinée.

Il paraît que le type de torréfacteur adopté à Varangéville consiste en une sorte de grande capsule en fonte (fig. 514 et 515), chauffée par un foyer et close, où le sel est constamment remué par des racloirs librement suspendus à un bras animé

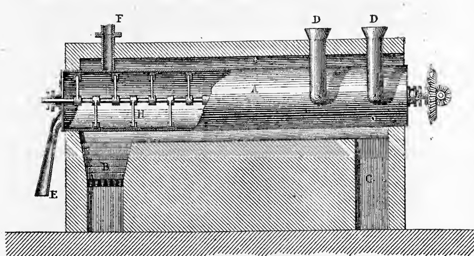


Fig. 312.

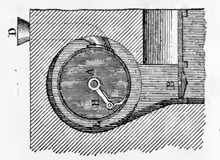


Fig. 313.

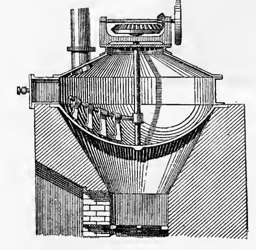


Fig. 314

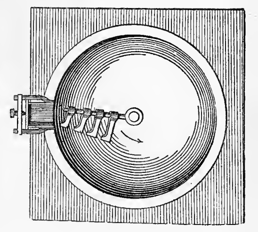


Fig. 315.

d'un mouvement lent de rotation. Ces racloirs grattent la surface de la capsule en formant avec elle un angle aigu.

Citons enfin le type de torréfacteur indiqué dans le brevet belge n° 8180 et qui rappelle l'appareil de MM. Schlœsing et Rolland (figs. 312 et 313). Il consiste en un cylindre en tôle, ou mieux en fonte A, complètement entouré par la flamme du foyer B jusqu'au carneau descendant C. Le bicarbonate humide est introduit par un ou plusieurs entonnoirs D qui débouchent sur le côté du cylindre et sont toujours tenus pleins, de façon à produire une fermeture étanche. Le sel calciné sort par le tuyau E, près du foyer. Le cylindre est toujours maintenu à moitié plein. L'acide carbonique, l'ammoniaque et la vapeur d'eau s'échappent par le tuyau F.

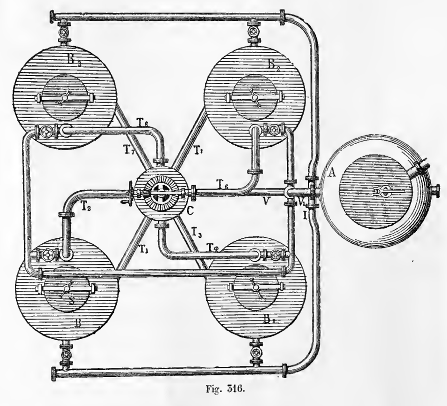


Fig. 316.

Un arbre horizontal G règne suivant l'axe sur toute la longueur : il est armé de bras rayonnants armés de grattoirs H, qui poussent le sel vers l'orifice de sortie, et le décollent de la surface métallique.

Pour communiquer une plus grande densité au sel de soude, M. Solvay a breveté diverses dispositions destinées à l'agglomérer par voie de fusion, opération qui n'a jamais dû donner de résultats pratiques, puisqu'on ne voit pas de sels denses sur le marché, et qui entraînerait une énorme consommation de combustible, autant du moins que le sel soumis à ce traitement serait presque pur.

M. Solvay a breveté également la production de soude caustique par l'action de la

vapeur d'eau projetée à la surface d'un bain de carbonate de soude fondu. On sait depuis longtemps que, dans ces conditions, il y a un peu d'acide carbonique dégagé, mais la décomposition est trop lente pour former la base d'un procédé industriel.

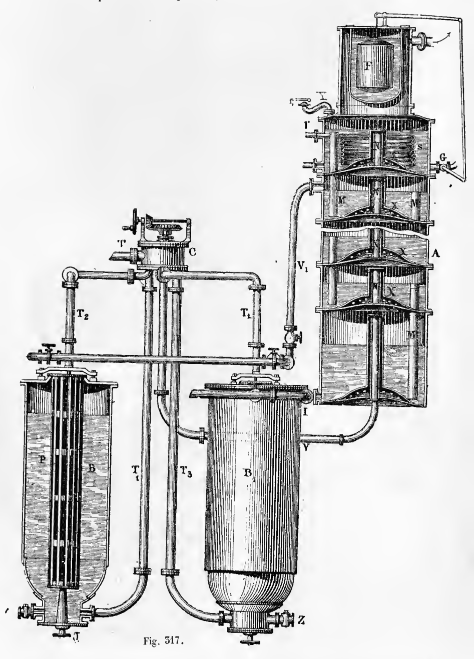


Fig. 317.

Régénération de l'ammoniaque. — Après diverses modifications, M. Solvay a

breveté l'appareil représenté figures 316 et 317, qui remplit un triple rôle : distillation du carbonate d'ammoniaque et mise en liberté de l'ammoniaque, décomposition du chlorhydrate et distillation de l'ammoniaque. Cet appareil fonctionne, paraît-il, dans l'usine de Northwich.

La colonne rectificatrice A, dont la disposition se comprend aisément, d'après la figure 317, sert à la distillation de l'acide carbonique et du carbonate d'ammoniaque ; elle est traversée de bas en haut par un courant de vapeur déjà chargé d'ammoniaque. Le compartiment supérieur joue le rôle d'un réfrigérant dans lequel se condense la vapeur, de sorte que le gaz qui s'échappe est desséché. Le refroidissement est produit au moyen d'un serpentin S traversé par un courant d'eau froide.

La distillation finale avec la chaux se fait dans une batterie de quatre chaudières verticales B, B_1, B_2, B_3, qui reçoivent d'une façon intermittente le liquide accumulé dans le compartiment inférieur de la colonne.

Ces quatre chaudières sont en communication par un distributeur C qui permet d'isoler l'une ou l'autre pour le remplissage, la vidange et le nettoyage, sans interrompre la distillation dans les autres. La vapeur nécessaire à la distillation est fournie par l'échappement des moteurs, et arrive dans le distributeur par le tuyau T. Elle pénètre d'abord par le tuyau T dans la chaudière B, contenant actuellement le liquide le plus épuisé, en sort par le

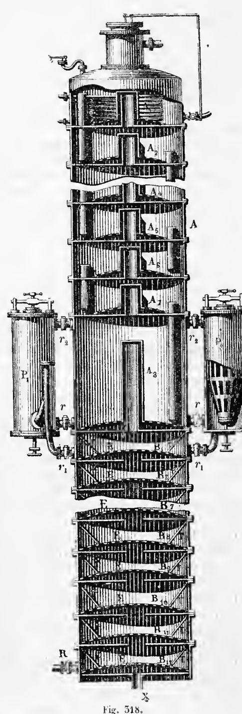


Fig. 318.

tuyau T_2 pour retourner au distributeur, puis par T_5 à la chaudière B_1, et circule ainsi d'une chaudière à l'autre ; lorsqu'elle sort de B_2 elle se rend par le tuyau V dans la colonne de distillation.

La chaux nécessaire à la mise en liberté de l'ammoniaque du chlorhydrate est introduite en morceaux dans un panier à claire-voie P, par l'ouverture S, de cette façon les incuits et les parties insolubles peuvent être rapidement retirées quand on vide la chaudière, en démontant la porte J, qui soutient le fond du panier. D'après l'auteur, la chaleur dégagée par la dissolution de la chaux dans le chlorhydrate d'ammoniaque, donne lieu à une production de vapeur utile à l'opération. Nous verrons tout à l'heure qu'il n'en est rien.

La réaction de la chaux sur la solution de chlorhydrate d'ammoniaque n'est jamais assez violente pour que la vapeur produite puisse refouler le liquide hors du panier. La vapeur dégagée s'échappe par les tuyaux V et V_1.

On voit en x les faux fonds perforés par lesquels passent les vapeurs dans les compartiments de la colonne distillatoire, faux fonds ayant la forme [d'un entonnoir et qui sont dentelés comme les diaphragmes employés dans les absorbeurs.

Le tuyau à robinet I sert à faire passer le liquide dans les chaudières à chaux ; un tube de verre indique le niveau du liquide dans le dernier compartiment de la colonne.

En M sont les tuyaux de trop plein qui font communiquer les divers compartiments, en N les tuyaux de dégagement de la vapeur d'eau et de l'ammoniaque ; Y est une soupape de sûreté, Z le robinet de vidange des chaudières. Enfin F est un régulateur de température analogue à celui qui a été décrit à propos de la dessiccation du bicarbonate de soude, et qui règle l'admission de l'eau ou de la solution de l'eau ammoniacale dans le serpentin S, en agissant sur la valve G.

M. Solvay a décrit un autre appareil (fig. 318), dans lequel la distillation est continue et se fait dans une seule et même colonne. On y distingue deux parties, l'une supérieure A, identique à la colonne de rectification de l'appareil précédent et divisée en huit compartiments. La partie inférieure B sert à la distillation avec la chaux. Les récipients P, P_1, P_2, P_3, pourvus d'un double fond G grillagé, reçoivent la chaleur vive. Lorsqu'un récipient doit être nettoyé puis rempli d'une nouvelle quantité de chaux vive, on l'isole de la circulation au moyen des robinets r, r_1, r_2.

Quand le liquide dépouillé de carbonate d'ammoniaque est arrivé dans le compartiment A_8, il coule par le robinet r ouvert dans le réservoir P correspondant, s'y sature de chaux, et repasse par le robinet r_1 dans la colonne B : le robinet r_2 sert au dégagement de la vapeur et de l'ammoniaque mises en liberté par la réaction.

La colonne B est divisée en plusieurs compartiments par des diaphragmes c ayant une ouverture centrale ; en dessus reposent des doubles fonds mobiles perforés F, échancrés sur les bords, dont le mouvement est régularisé par les tiges T.

Le liquide saturé de chaux descend d'un compartiment à l'autre et arrive en bas parfaitement distillé ; il s'écoule par le robinet R. La vapeur nécessaire à la distillation dans la colonne B arrive d'une façon saccadée par le tuyau X de façon à tenir plus sûrement le liquide en mouvement.

D'après son brevet du 8 mars 1876, M. Solvay envoie dans le compartiment supérieur du distillateur de l'acide carbonique de façon à avoir de l'ammoniaque déjà carbonatée à introduire dans ses absorbeurs. Il ne semble pas que dès lors le refroidissement dans le compartiment le plus élevé puisse être bien considérable. Si en effet on refroidit en dessous de 66° un courant gazeux formé d'acide carbonique et d'ammoniaque, contenant même un excès d'ammoniaque caustique, il se dépose sur les parois du sesquicarbonate d'ammoniaque qui ne tarde pas à obstruer le tuyau de dégagement.

Revenons maintenant à la question relative à l'utilité d'employer de la chaux vive pour produire de la vapeur dans les compartiments supérieurs de la colonne où se décompose le chlorhydrate d'ammmoniaque. Nous verrons par les considérations suivantes qu'il n'y a ainsi aucune économie de vapeur réalisée, et que l'on est obligé, pour arriver à une rectification convenable, de fournir à l'appareil toute vapeur nécessaire pour chauffer le liquide de 0 à 100°.

D'abord il faut, pour dégager toute l'ammoniaque carbonatée avant de faire réagir la chaux, chauffer jusqu'à 100° le liquide : étant donné le nombre de compartiments et la hauteur du liquide dans chacun, la vapeur d'eau à son entrée aura au moins une demi-atmosphère de pression et par suite le liquide sera à 110° en bas; la température est naturellement beaucoup plus basse dans le compartiment supérieur, mais du moment que l'ammoniaque se dégage avec l'acide carbonique, il faut, ainsi que nous venons de le voir, que le mélange gazeux soit dans toute la conduite allant au condenseur au moins à la température de 66°; comme le tuyau de dégagement a une certaine longueur, il faut nécessairement que la température à la sortie soit plus élevée; en n'exagérant pas, nous la fixerons à 70°.

Admettons qu'il n'entre pas d'eau avec la chaux, il arrivera aux distillateurs, pour chaque équivalent de sel marin mis en œuvre :

	191^k,5	d'eau
Chaleur spécifique moyenne 0,2	19,5	sel
	35,7	chlorhydrate d'ammoniaque,
	18,3	carbonate d'ammoniaque,
	1	bicarbonate de soude,
	24,5	chaux vive environ.
total des matières solides. . . .	99,0	équivalant à 19 kil. 80 d'eau.

Pour porter cette masse de 10° environ à 110°, c'est-à-dire pour l'échauffer de 100°, il faut donc fournir (191,5 + 19,8) 100 = 21150 calories, correspondant à

$$\frac{21150}{550} = 38^k,072 \text{ de vapeur,}$$

qu'il faut porter à environ 40 kilogrammes pour tenir compte des pertes par rayonnement des parois de l'appareil.

Or, pour la même mise en œuvre, on régénère à la distillation :

Ammoniaque 17 kilogrammes, consommant pour se vaporiser environ 17 kilogrammes de vapeur et représentant à 0° et 760^{mm} 23$^{m.c}$,590, acide carbonique 12,8 kilogr. consommant pour se vaporiser 6,4 kilogr. de vapeur; et représentant

à 0° et 760^{mm},6$^{m.c}$,500, soit une consommation de 53,400 kilogr. de vapeur pour un dégagement de 30$^{m.c}$,090 du mélange gazeux.

La température à laquelle ce mélange s'échappe étant par hypothèse 70° au minimum, la tension de la vapeur d'eau qui l'accompagne est mesurée par 233^{mm} de mercure, et le poids du mètre cube de vapeur est 0^k,1966 ; par suite le volume du mélange est $30,090 \times (1 + 0,00366 \times 70) \times \frac{760}{760\text{-}233} = 54^{m.c},377$ et le poids de vapeur d'eau entraînée est $54,377 \times 0,1966 = 10^k,690$.

Ainsi la vapeur nécessaire pour l'échauffement du liquide et le dégagement des gaz pèse en total 74^k,090, quantité inférieure à la quantité de vapeur nécessaire pour la distillation de l'ammoniaque combinée, quantité fixée par les expériences de MM. Schlœsing et Rolland à 85 kilogrammes dans leur grand distillateur. Il est donc superflu de recourir à une source extérieure de chaleur qui complique l'installation. Autrement dit, la quantité de vapeur nécessaire pour distiller complètement l'ammoniaque fournit amplement la chaleur nécessaire à l'échauffement du liquide venant des essoreuses, et l'excès de celle-ci est plus que suffisant pour échauffer l'eau qui accompagne la chaux. Aussi, dans l'appareil de MM. Schlœsing et Rolland, était-on obligé d'arroser le cylindre où se faisait la réaction de la pâte de chaux sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

Voyons maintenant comment on peut calculer le nombre minimum de compartiments à employer pour la distillation de l'ammoniaque contenue dans le chlorhydrate.

Si, dans une solution ammoniacale supposée assez volumineuse, pour que son titre ne change pas, portée à 100°, on fait passer de la vapeur en bulles fines, ou si l'on fait bouillir la solution, il se dégagera un mélange de vapeur d'eau et d'ammoniaque tel que 1 kilogramme de vapeur contiendra très sensiblement 15 fois plus d'ammoniaque que 1 kilogramme du liquide à distiller.

Considérons trois compartiments consécutifs des distillateurs $n - 1$, n, $n + 1$, et supposons un régime permanent établi. Il passera d'un compartiment dans l'autre un poids P de liquide, et il viendra en sens contraire un poids p de vapeur : appelons s le poids d'ammoniaque contenu dans 1 kilogramme du liquide, σ le poids d'ammoniaque contenu dans un kilogramme de la vapeur. Le n^e compartiment recevra du $n - 1^e$ Ps_{n-1} d'ammoniaque en solution et enverra au $n + 1^e$ Ps_n, il recevra du $n + 1^e$, le poids $p\sigma_{n-1}$ d'ammoniaque en vapeur et enverra au $n - 1^e$ $p\sigma_n$, on aura donc :

$$Ps_{n-1} + p\sigma_{n-1} = Ps_n + p\sigma_n$$

ou

$$P(s_{n-1} - s_n) = p(\sigma_n - \sigma_{n-1})$$

appelant K le rapport constant entre les poids d'ammoniaque contenus dans le liquide et la vapeur en contact, on aura :

$$P(s_{n-1} - s_n) = Kp(s_n - s_{n+1})$$

Donc les taux d'ammoniaque décroîtront d'autant plus vite que le poids p sera plus grand ; il y a donc intérêt à ce que toute la vapeur employée dans l'appareil la traverse entièrement, et qu'il ne s'en forme pas une arrivée en un point intermédiaire.

Nous voyons que les différences entre les taux consécutifs sont les termes d'une progression géométrique.

Nous en déduirons

$$s_1 - s_2 = \frac{Kp}{P}\left(s_2 - s_3\right)$$

$$s_2 - s_3 = \frac{Kp}{P}\left(s_3 - s_4\right)$$

$$s_{m-1} - s_m = \frac{Kp}{P}\left(s_m\right)$$

et par suite :

$$s_1 = s_m \frac{\left(\frac{Kp}{P}\right)^{m-1} - 1}{\frac{Kp}{P} - 1}$$

Reprenant les données fournies par les expériences de MM. Schlœsing et Rolland, nous trouvons qu'avec de la chaux éteinte en pâte, contenant autant d'eau que d'hydrate de chaux, il est entré dans le premier compartiment où a lieu la distillation de l'ammoniaque du chlorhydrate :

	191,5	litres d'eau	venant des essoreuses,
	32,3	—	dans la pâte de chaux,
	7,9	—	comme eau d'hydratation de la chaux,
	85,0	—	de vapeur condensée,
	316,7		
moins	22,0	—	de vapeur entraînée par les gaz (10,7) et condensée pour fournir la chaleur nécessaire à la vaporisation de l'ammoniaque du chlorhydrate (11,3).
Reste	294,7	litres d'eau.	

Le terme $\frac{Kp}{P}$ devient donc $\frac{15 + 85}{294,7} = 4,36$.

Comme, en grand, le mélange de la vapeur et du liquide peut ne pas être aussi parfait que dans un essai de laboratoire, nous prendrons la valeur 4,10.

Nous trouverons ainsi qu'avec 6 compartiments on a $s_m = s_1 \times 0,0026$

—	7	—	$\times$ 0,000065
—	8	—	$\times$ 0,000011
—	9	—	$\times$ 0,0000038
—	10	—	$\times$ 0,0000009

Ainsi, quand on emploie plus de 10 compartiments, la quantité d'ammoniaque contenue dans les résidus est absolument négligeable, à condition bien entendu que le distillateur soit disposé de telle sorte que le mélange des liquides de deux compartiments consécutifs soit rendu impossible.

Dans le distillateur breveté par M. Solvay, que nous venons de décrire, il y a douze compartiments.

M. Solvay a dû reconnaître lui-même l'inutilité d'employer de la chaux vive, car dans plusieurs brevets récents, il indique qu'il fait le traitement par la chaux à part et à froid pour utiliser la propriété dissolvante du chlorhydrate d'ammoniaque, à la préparation de différentes matières, par exemple à l'enrichissement des phosphates calcaires. Quand il n'emploie pas cette méthode, il fait, dit-il, passer le chlorhydrate d'ammoniaque sur de la chaux éteinte, granulée par extinction dans du chlorure de calcium.

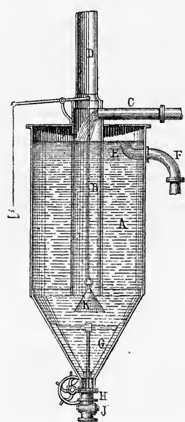


Fig. 319.

Les compartiments où se font la décomposition du chlorhydrate d'ammoniaque et la volatilisation de l'ammoniaque doivent être construits de façon à pouvoir facilement être visités et nettoyés quand le sel marin employé contient un sulfate qui donne du sulfate de chaux, lequel forme un dépôt très dur sur les parties métalliques.

On prend souvent la précaution de faire arriver dans de grands réservoirs le liquide distillé, et de ne l'évacuer qu'après avoir vérifié que l'opération a été conduite de façon à ne pas faire perdre d'ammoniaque. Il est probable que d'ici longtemps on n'aura pas intérêt à chercher à retirer des liquides distillés le tiers d'équivalent de chlorure de sodium qu'ils contiennent. Les frais de concentration dépasseraient probablement de beaucoup l'économie ainsi réalisée. Toutefois M. Solvay a breveté pour la clarification de ces liqueurs un appareil de décantation continue que nous croyons devoir indiquer, parce qu'avec quelques modifications il peut être utilement employé dans un certain nombre d'industries où les matières en suspension ont une tendance à se coaguler (fig. 519). Cet appareil prend peu de place, il clarifie bien les liquides; et donne un écoulement continu de la chaux entraînée en excès. Les eaux distillées arrivent par la tubulure C dans le tuyau central B. La vapeur se dégage par la cheminée D, tandis que les liquides troubles descendent d'abord, puis sont écartés de la direction verticale par le cône renversé mobile K, se relèvent dans la partie cylindrique A du décanteur, et sortent par le trop-plein E qui surmonte le tuyau F. La chaux qui s'accumule dans la partie conique est remuée doucement par l'agitateur G, commandé par la roue H, et s'échappe par le robinet J.

Cet appareil peut trouver d'autres applications dans la fabrication de la soude, pour séparer les précipités des liquides où ils sont suspendus.

PROCÉDÉ BOULOUVARD.

Préparation de la saumure. — Dans le procédé Boulouvard, au lieu de saturer la saumure d'ammoniaque plus ou moins carbonatée, on dissout le sel marin dans le liquide provenant de la condensation des produits venant du distillateur. Il n'est donc plus besoin de sécher les gaz provenant de cet appareil, ce qui supprime la la dépense de chaleur nécessaire à la rectification de l'eau saturée d'ammoniaque provenant de ce séchage. Il faut seulement avoir soin de bien régler la température des gaz à la sortie du distillateur, de façon à avoir une richesse constante, et à

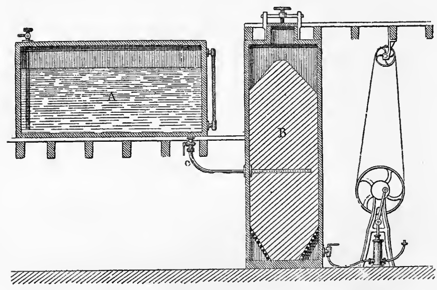


Fig. 320.

éviter la sublimation du carbonate d'ammoniaque dans les tuyaux, si l'on ne scinde pas l'opération en deux, l'une donnant de l'acide carbonique pur, comme dans le procédé Schlœsing-Rolland, et l'autre de l'ammoniaque avec des traces d'acide carbonique.

L'ammoniaque liquide ainsi régénérée et plus ou moins carbonatée est alternativement recueillie dans deux réservoirs A et A′ (fig. 320), munis de niveaux d'eau, servant à la jauger. A cause de la présence de proportions variables d'acide carbonique, on ne peut estimer la richesse de la liqueur par un essai aréométrique ; on recourt à un dosage alcalimétrique rapide qui doit indiquer une teneur de 900 gr. d'ammoniaque (AzH^3) par litre. Suivant les résultats du dosage, on ramène le titre au degré voulu par addition d'ammoniaque, ou de petites eaux de lavage.

Le sel est versé dans des caisses verticales B, alimentées par le haut et pourvues d'une fermeture autoclave. L'ammoniaque y arrive par l'un des robinets *c*; et dissout rapidement le sel avec production de froid. La saumure ammoniacale filtrée

d'abord par le sel lui-même, puis par des toiles filtrantes *g*, est pompée et va aux carbonateurs. L'air qui reflue de ces chambres à dissolution va à une tour à coke, où il est lavé.

Absorbeurs. — La carbonatation s'effectue dans une batteric de barattes disposées en gradins (20 pour une production de 10 000 kilogrammes de sel de soude en vingt-quatre heures). Ces barattes sont constamment refroidies. De même que dans l'appareil Schlœsing-Rolland, on fait arriver dans les trois derniers cylindres l'acide carbonique pur provenant de la calcination du bicarbonate de soude ; dans lequatrième, l'acide carbonique du four à chaux. Le gaz circule en sens contraire du mouvement des liquides.

Dans son brevet du 5 mars 1872, M. Boulouvard se proposait de décomposer le calcaire dans des cornues verticales, en utilisant la chaleur perdue pour chauffer les générateurs, de façon à obtenir de l'acide carbonique pur, mais il ne recourt pas à ce procédé imparfait et trop coûteux. Le four à chaux est d'un type courant.

Les barattes (fig. 521) diffèrent de celles qu'avaient installées MM. Schlœsing et Rolland. Au lieu de recourir à un battage énergique du liquide qui le projetait dans l'atmosphère gazeuse avec une grande dépense de force, M. Boulouvard détermine le contact au moyen d'une roue à augets tournant lentement. En montant, les augets soulèvent le liquide et le déversent en nappe dans le courant gazeux ; en descendant, ils enferment une certaine quantité de gaz dans le liquide. Le travail doit être, à dimensions égales, environ trois fois moindre avec ce dispositif qu'avec le précédent, mais l'absorption doit être aussi moins rapide.

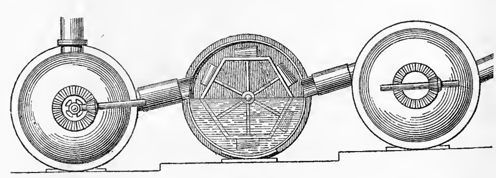


Fig. 521.

Filtration. — La filtration du bicarbonate a lieu dans un filtre-presse de forme particulière (fig. 522 et 523).

Sur un socle G en fonte sont quatre fortes colonnes H servant à soutenir les deux cylindres I et K.

Le piston A, qui porte le plateau filtrant L, est mis en mouvement par de l'eau comprimée pénétrant dans le corps de pompe B. Le plateau L est sillonné de rainures radiales qui amènent le liquide filtré dans la rainure circulaire *a*, aboutissant au tuyau *b* d'écoulement.

La plaque filtrante consiste en une feuille de tôle perforée encastrée dans le cadre en fer *c*, et recouverte d'une lame de feutre.

Quand on veut fairc fonetionner eet appareil, lc piston A est abaissé, et le eadre *c* repose sur lc ehâssis carré M portant des rails qui permettent de le faire glisscr de eôtć pour enlever le gâteau de bicarbonate de dessus le filtre; celui-ci étant remis en plaee, on repousse le ehâssis M, et on soulève le piston A.

L'appareil est alors prêt pour une nouvelle opération; l'ouvrier ouvre la soupape t' qui permet l'aecès des liqueurs à filtrer, et manœuvre, au moyen du levier g, le robinet à trois voies e, qui laisse arriver de l'eau eomprimée sous le piston E, en même temps le robinet à trois voies f laisse échapper l'eau du eylindre D par le tuyau s'; eelui-ci se soulève en entraînant le piston c au moyen des tiges N, le vide se produit dans la caisse filtrante, et la saumure chargée de biearbonate de soude est aspirée par le tuyau t.

Arrivé au haut de sa course, le piston E vicnt butter, par la rondelle u, sur le levier v, qui ferme par le tiroir l l'admission d'eau eomprimée sous le piston E, et ouvre la eommunieation avee le tuyau s. On ferme alors t' et on manœuvre de nouveau le levier g, de façon à admettre l'eau eomprimée dans lc eorps dc pompe D par le robinet f et à laisser éehapper l'cau du corps de pompe F par le tuyau r'. Le piston C redeseend et ehasse la saumure à travers le filtre par le tuyau b.

Lorsque les pistons sont à bout de course, la rondelle x vient de nouveau mettre en mouvement le levier v, qui ferme par le tiroir b la communication avec l'eau comprimée. Tout mouvement s'arrête.

On procède alors au elairçage. La elairee a été introduite par le tuyau y et le robinet à trois voies y' dans l'espace annulaire O muni d'un indicateur de niveau l.

Par une manœuvre du levier m on met l'espace O en communieation avee un réservoir à air eomprimé par le robinet y', et avec la tubulure z par le robinet z'. La elairee s'échappe par le tuyau z''', qui est rejoint avee la tubulurc z par un tube dc eaoutchoue, traverse la tête du piston C et se répand par unc série de rainures rayonnantes entre la surface de ce piston et une toile métalliquc garnic d'un fcutre qui y est rapportée : elle traverse le gâteau de bicarbonatc et s'échappe par le tuyau b. On peut faire subir ainsi plusieurs lavages au gâteau de bicarbonate, puis le jcu quc nous venons de décrire reeommenee.

Une opération dure vingt minutes et donne un gâteau de 40 kilogrammes. Le même ouvrier peut eonduire deux presses : et comme le sel obtenu rend environ 50 pour 100 de earbonate neutre, un ouvrier produit 120 kilogrammes de sel de soude à l'heure.

Calcination du bicarbonate de soude. — La déeomposition du bicarbonate de soude, qui doit se faire en vases elos pour fournir l'acide earbonique pur nécessaire à l'aehèvement de la réaction, a lieu dans six eornucs reetangulaires en fonte, a, reliées à une tête eommune B (fig. 324 et 325). Dans chacune de ces cornues on introduit deux panicrs en tôle perforée c d, contenant le biearbonate de soude : la flamme du foyer F eireule autour de ces cornues, et au bout de six heures la ealeination cst opérée. L'acide carbonique ct la vapeur d'eau s'échappent par le tuyau à soupape c pour se refroidir dans le serpentin de plomb r, où ils se rcfroidissent avant d'être dirigés sur les premières barattes.

La ealeination opérée, on démonte l'obturateur e maintenu par des vis de pres-

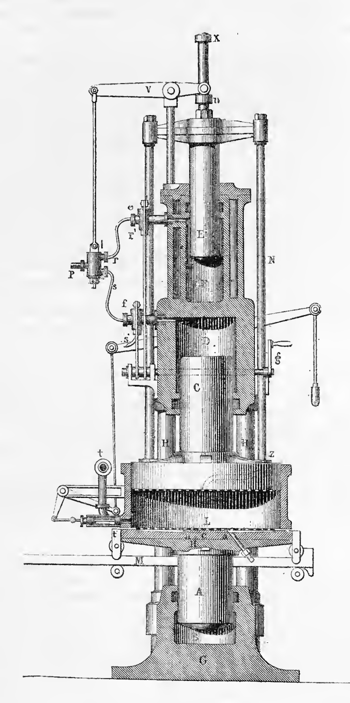


Fig. 322.

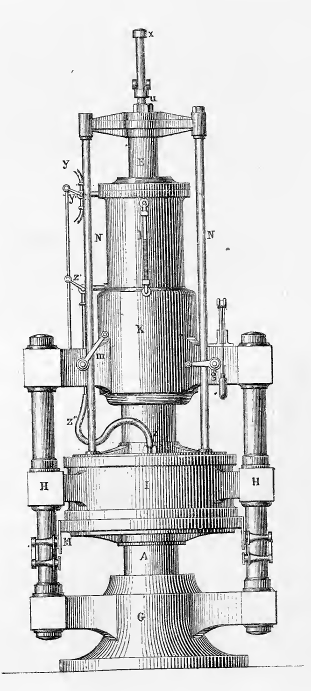


Fig. 323.

sion, et on extrait les caisses avec des crochets. Le carbonate de soude ainsi obtenu est moins dense que celui de M. Solvay.

Détails de fabrication contenus dans d'autres brevets. — Depuis la réussite de MM. Solvay et Boulouvards, un grand nombre de procédés ont été proposés pour fabriquer le bicarbonate de soude. La plupart n'ont pas réussi, et beaucoup même n'ont jamais été essayés. Presque tous sont des imitations plus ou moins heureuses de l'un des trois procédés que nous venons de décrire.

M. Honigman, à Grevenberg, obtient la saumure ammoniacale par la dissolution du sel marin dans l'ammoniaque liquide et effectue la carbonatation dans une batterie de 6 cylindres tournants, sous la pression de 1/4 à 3/4 d'atmosphère et à une température de 20 à 35 degrés. Le précipité extrait est essoré dans des turbines : la décomposition des eaux mères se fait dans les absorbeurs mêmes.

M. Young (brevet du 6 avril 1872) fait de même la décomposition et la carbonatation dans le même appareil. L'acide carbonique entre dans trois chaudières mobiles sur leur axe par un arbre creux ; quand l'opération est terminée dans la première, on laisse déposer, décante, lave le précipité par décantation, et chauffe la chaudière par un foyer : la décomposition donne du carbonate neutre en dissolution, que l'on envoie à la cristallisation. Avec un tel mode de lavage, le rendement doit être faible, et d'ailleurs le traitement par la chaleur (100 degrés) de bicarbonate de soude dans la quantité d'eau convenable pour produire une solution saturée à cette température ne détermine jamais une décomposition complète.

M. Scherbachef (16 juin 1875) dissout du sel marin et du carbonate d'ammoniaque dans de l'eau chauffée entre 60 et 70 degrés ; il se produit du carbonate neutre à un équivalent d'eau (?).

M. Verzyl (19 novembre 1875) décante (!) un mélange d'azote et d'acide carbonique pour en extraire l'acide carbonique pur. Il utilise dans des colonnes d'absorption la chaleur produite par la détente des gaz pour produire un refroidissement.

M Knab (4 septembre 1877) mélange dans un broyeur à boulets du bicarbonate d'ammoniaque avec un sel de soude donnant un sel d'ammoniaque plus soluble que le bicarbonate de soude et reprend la masse par l'eau.

Nous pourrions prolonger longtemps cette liste de brevets sans grand intérêt pour le lecteur.

M. H. Boutmy, ingénieur de la Société de Saint-Gobain, a breveté plusieurs dispositions très heureuses.

Condensation des vapeurs ammoniacales. — Le liquide destiné à absorber l'ammoniaque est puisé par une pompe centrifuge placée au fond du récipient, et constamment lancé par une série d'ajutages tangentiels. Ces ajutages ont la forme d'un cône légèrement divergent. On sait que, dans ces conditions, il se produit autour de la section contractée du jet une dépression qui peut atteindre jusqu'à un atmosphère si l'angle est de 5 degrés. Si donc on met cette partie de l'ajutage en communication par des tuyaux avec un réservoir de gaz ou de vapeurs, ceux-ci sont aspirés, tourbillonnent dans le jet liquide et s'y dissolvent ou s'y condensent.

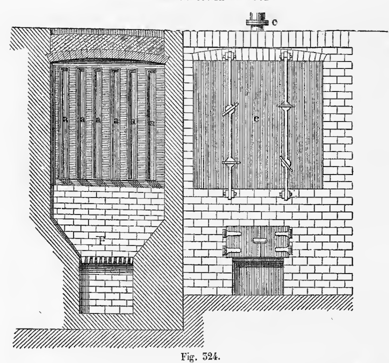


Fig. 324.

Fig. 325.

Torréfaction. — Un second brevet se rapporte à un torréfacteur mécanique formé par la réunion de 6 cuvettes hémi-cylindriques raccordées par des plans inclinés. Des arbres munis de bras remuent la matière dans les cylindres, et la font passer peu à peu d'une cuvette dans l'autre. Le sel est chargé par une trémie à double obturateur, pour éviter les rentrées d'air, et la calcination à l'autre extrémité.

Enfin M. Boutmy a breveté un type d'essoreuse facilitant beaucoup le déchargement. Le mode de chargement de l'essoreuse est le même que celui des essoreuses employées par M. Schœsing. Le liquide se trouvant constamment projeté à la circonférence de l'essoreuse, sans toucher le fond du panier, celui-ci peut être évidé et il ne sortira cependant pas une trace de liquide pendant l'opération et le lavage. Après le clairçage et l'égouttage, on racle la matière au moyen d'une sorte de couteau commandé par un levier, et le sel tombe automatiquement dans un compartiment du bâti[1].

NOUVEAU PROCÉDÉ DE M. SCHLŒSING (MAI 1878).

Les descriptions des procédés précédents montrent qu'ils dérivent tous de celui que MM. Schlœsing et Rolland avaient créé en 1855.

En 1878, M. Schlœsing, reprenant en main la question, a créé un nouveau procédé dans lequel les diverses réactions sont facilitées en ce sens qu'elles deviennent indépendantes les unes des autres, et qui diminue de beaucoup la consommation de force mécanique en même temps qu'il supprime la nécessité de recourir à l'emploi d'acide carbonique pur, nécessité assez gênante pour la construction des appareils destinés à la calcination du sel de soude.

Revenant, en quelque sorte, au point de départ des recherches sur ce mode de fabrication, M. Schlœsing a divisé en deux phases la production du bicarbonate de soude : production continue du bicarbonate d'ammoniaque, réaction du bicarbonate d'ammoniaque sur la saumure.

Le point le plus remarquable et le plus nouveau de ce procédé consiste dans la production continue et sans pertes du bicarbonate d'ammoniaque. Nous avons déjà vu que, lorsqu'on emploie de la saumure ammoniacale, l'absorption d'acide carbonique, très énergique au début, devient de plus en plus lente, jusqu'à tendre vers zéro, à mesure que le liquide se carbonate, et que l'ammoniaque d'abord caustique se transforme successivement en chlorhydrate d'ammoniaque; de là l'emploi d'un grand nombre d'appareils de carbonatation, ou de pressions élevées, et la nécessité de recourir finalement à un courant d'acide carbonique pur, pour vaincre par une plus grande richesse du gaz la paresse sans cesse croissante du liquide absorbant.

Si, au contraire, on soumet à l'action de l'acide carbonique une solution à titre

1. Antérieurement au brevet de M. Boutmy, l'auteur avait fait construire, pour le même usage, d'après un projet de M. Schlœsing, une turbine presque identique qui fonctionne parfaitement. Il a beaucoup facilité la dessiccation finale du précipité en interposant entre le panier métallique et la toile filtrante une lame de feutre. On trouve alors que le sel est parfaitement ressuyé dans toute son épaisseur, tandis que, autrement, il reste toujours une petite couche humide sur la toile.

sensiblement constant d'ammoniaque à l'état de protocarbonate, l'énergie absorbante de cette liqueur sera certainement beaucoup plus faible que celle de l'ammoniaque caustique, mais incomparablement plus grande que celle des liqueurs salées approchant du dernier terme de la réaction; le coefficient moyen d'absorption sera donc en définitive plus élevé, et la carbonatation donnera des résultats suffisants en employant le gaz des fours à chaux, contenant de 27 à 30 pour 100 d'acide carbonique.

Enfin, et c'est là le point capital de la découverte de M. Schlœsing, le produit de la réaction varie avec la richesse du liquide. Si la solution du protocarbonate d'ammoniaque contient moins de 8 pour 100 d'ammoniaque, il se précipitera bien du bicarbonate d'ammoniaque, mais il se formera aussi du sesquicarbonate qui restera en dissolution, et la réaction deviendra très faible; mais si le taux d'ammoniaque est compris entre 10 et 15 pour 100, et si la température est maintenue au-dessous de 20 degrés, il ne se formera que du bicarbonate d'ammoniaque complètement insoluble dans l'eau mère qui ne contiendra que du protocarbonate. En résumé, l'acide carbonique sera complètement utilisé [à la réaction finale, et, si l'on renouvelle convenablement les liqueurs de façon que le taux d'ammoniaque reste toujours au-dessous de 10 pour 100, l'absorption continuera tout le temps avec la même intensité.

Pour déterminer l'absorption, M. Schlœsing recourt à la division du liquide ammoniacal projeté en gouttelettes dans le courant gazeux.

L'ammoniaque ainsi précipitée est constamment régénérée par la distillation des liquides provenant des essoreuses : on reconstitue ainsi un mélange de $\frac{2}{3}$ d'ammoniaque caustique et de $\frac{1}{3}$ de bicarbonate, environ, ce qui correspond à 1 partie d'ammoniaque pour 2 parties de protocarbonate.

Voyons à quelle richesse devra sortir l'acide carbonique des appareils d'absorption, en admettant que les appareils de décomposition du bicarbonate de soude n'envoient rien à l'absorbeur.

Pour partir des bases indiquées dans le tableau de la page 677, admettons qu'on emploie à la distillation 24^{kil},5 de chaux vive, pour 58^{kil},5 de sel marin mis en œuvre. Cela correspond à la décomposition dans le four à chaux de 43^{kil},75 de carbonate de chaux supposé pur et sec. Si, dans le four, on brûle 1 partie de coke à 90 pour 100 de carbone pour 6 de pierre à chaux, et que tout l'oxygène de l'air traversant le four soit utilisé, le mélange gazeux à la sortie du four sera :

Acide carbonique provenant du calcaire. .	19^k, 25 =	9$^{m.c}$,785 à 0° et 760^{mm}.	
— du coke. . . .	23^k,910 =	12$^{m.c}$,155	
	43^k, 16	21$^{m.c}$,940. .	21,940
Azote correspondant à l'oxygène qui a brûlé le coke			45,869
			67,809

Le gaz contiendra donc 29,90 pour 100 d'acide carbonique.

Ceci posé, nous savons que, pour obtenir la bicarbonatation des 58^{kil},5 de sel marin correspondant à 55 kilogr. de sel de soude, il faut absorber 44 kilogr.

d'acide carbonique. Mais la distillation fournit théoriquement $\frac{1}{5}$ de l'acide carbonique provenant des opérations précédentes : admettant qu'on perde $\frac{1}{10}$ de cette quantité, l'ammoniaque régénérée apporte avec elle :

$$44^{\text{kil}} \times \left(\frac{1}{5} - \frac{1}{50}\right) = \frac{44 \times 9}{50} = 13^{\text{kil}},20$$

d'acide carbonique.

Il reste donc à fournir $44 - 13,20 = 30^{\text{kil}},80$ d'acide carbonique; or il en passe 43.16, il faut donc absorber un peu moins que les trois quarts.

Le taux final sera donc :

$$\frac{21,940 \times \dfrac{43,16 - 30,8}{43,16}}{21,940 \times \dfrac{43,16 - 30,8}{43,16} + 45,869},$$

c'est-à dire : 12 pour 100. La présence d'ammoniaque caustique dans les liquides qui remplissent le dernier compartiment permet d'arriver assez aisément à ce résultat.

Rappelons qu'il est essentiel de maintenir les absorbeurs à une température plus basse que 20°, pour que le phénomène d'absorption se passe dans les conditions relatées ci-dessus.

Tours pour retenir les vapeurs ammoniacales. — Ce procédé de fabrication exigeant l'emploi de solutions riches en ammoniaque, une des principales difficultés consiste dans la nécessité de retenir l'ammoniaque entraînée par le torrent de gaz inertes à la sortie des absorbeurs.

Une partie de l'ammoniaque est à l'état de vapeurs qui peuvent être facilement retenues par une tour ordinaire de lavage, mais le restant est entraîné sous forme de particules solides de carbonate d'ammoniaque, n'ayant qu'une tension de vaporisation très faible à la température ordinaire. Or, l'on sait quelle difficulté on rencontre à vouloir arrêter des fumées par leur passage à travers une tour. M. Schlœsing eût dès lors rencontré là une cause d'échec presque inévitable s'il n'avait trouvé dans son nouveau principe de condensation des corps vaporisables un moyen radical d'échapper à cette difficulté.

Du carbonate d'ammoniaque mis en contact avec une liqueur acidulée, contenant un acide non volatil, comme l'acide sulfurique, s'y dissoudra de suite, mais il faut qu'il arrive au contact. Si donc on se bornait à arroser avec de l'acide sulfurique étendu une tour à coke ordinaire traversée par le courant gazeux, la majeure partie du carbonate d'ammoniaque s'échapperait, parce que les fumées auraient été entraînées à travers les interstices du coke sans arriver au contact du réactif. Mais si on porte la tour à la température de 100°, le carbonate d'ammoniaque est détruit, et l'alcali volatil va se fixer instantanément sur l'acide; l'absorption est si complète que l'on ne perçoit pas trace d'odeur

en haut de la tour, tandis que l'odeur est intolérable si la tour n'est pas chaude[1].

Les gaz, après la sortie des absorbeurs, traversent donc deux tours, l'une froide et arrosée par de l'eau, ou les liquides des essoreuses, et la seconde chauffée et alimentée par un petit filet d'acide sulfurique étendu. Le sulfate d'ammoniaque ainsi récupéré est distillé avec de la chaux, et l'ammoniaque rentre dans la circulation.

Filtration du bicarbonate d'ammoniaque. — La circulation est assez active dans les absorbeurs pour que la liqueur ammoniacale ne perde que deux degrés alcalimétriques dans ces appareils. Les liqueurs qui sortent du dernier absorbeur sont pompées dans une série de vases couverts, munis d'un trop-plein, qui fonctionnent à la fois comme filtres et comme décanteurs. Le bicarbonate d'ammoniaque, plus dense que le bicarbonate de soude ordinaire, s'y accumule; et, quand un filtre est plein, on fait couler, par aspiration, les eaux mères de protocarbonate d'ammoniaque, et on lave légèrement le sel avec un peu d'eau.

Précipitation du bicarbonate de soude. — Le bicarbonate d'ammoniaque ressuyé après lavage contient de 10 à 12 pour 100 d'eau interposée.

Nous avons vu que, pour ne pas avoir de chlorhydrate d'ammoniaque précipité avec le bicarbonate de soude, il faut que les 58^{kil},5 de chlorure de sodium soient en présence de 194 kilogrammes d'eau. Il ne faut pas, dans ce mode de fabrication, introduire toute l'eau dans la saumure, car le bicarbonate d'ammoniaque en apporte un certain contingent à l'état d'eau de combinaison et d'eau d'interposition. Un calcul simple permet de doser la quantité d'eau à ajouter, connaissant le degré d'humidité du bicarbonate d'ammoniaque, degré très sensiblement constant.

Pour 58^{kil},5 de chlorure de sodium pur mis en œuvre, il faut employer 79 kilogr. de bicarbonate d'ammoniaque. A la température ordinaire, le chlorure de sodium se dissout à raison de 35^{kil},5 dans 100 litres d'eau pure : l'eau à introduire se divise donc de la façon suivante :

	Parties.
Eau venant des cuves à dissolution de sel marin.	165,64
Eau d'interposition (12 pour 100) apportée par le bicarbonate d'ammoniaque.	9,48
Eau d'hydratation (1 équivalent)	11,39
Eau à ajouter.	7,49
	194,00

Le bicarbonate d'ammoniaque introduit successivement dans le sein de la liqueur salée agitée détermine un abaissement notable de température allant de 6 à 9°. Ce phénomène est éminemment favorable, en ce sens qu'il s'oppose à la volatilisation de l'ammoniaque, et qu'il diminue les doses de bicarbonate d'ammoniaque à

1. Le même procédé est appliqué par MM. Schlœsing frères à Marseille pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque extrait des vidanges.

M. Schlœsing a breveté le même principe pour la condensation d'autres corps, mais ne l'a pas, croyons-nous, encore appliqué dans d'autres cas que celui que nous venons d'indiquer.

employer. En effet, pour les températures comprises entre 0° et 25°, la réaction s'arrête lorsque les deux tiers du sel marin sont décomposés, mais l'excès de bicarbonate d'ammoniaque nécessaire pour saturer la liqueur salée est d'autant plus faible que la température est plus basse. Une fois la réaction terminée, on trouve dans le liquide les proportions suivantes (en équivalents) d'ammoniaque à l'état de chlorhydrate et à l'état de bicarbonate :

Températures.	Chlorhydrate d'ammoniaque	Bicarbonate d'ammoniaque.	Ammoniaque totale.	Acide carbonique.	Rapport $\frac{AzH^3}{Co^2}$
20°	2 équiv.	1 équiv.	3	2	1,500
15°	2	0,75	2,75	1,50	1,833
10°	2	0,62	2,62	1,24	2,113
5°	2	0,55	2,55	1,10	2,318
0°	2	0,50	2,50	1,00	2,500

Si on ajoute un excès de bicarbonate d'ammoniaque, il se précipite en pure perte avec le bicarbonate de soude.

Il faut donc régler, par un dosage alcalimétrique rapide, les additions de bicarbonate d'ammoniaque d'après la température observée.

On s'arrêtera quand l'alcalinité correspondra aux quantités suivantes d'ammoniaque, dans 10 centimètres cubes :

Température.	Alcali calculé comme ammoniaque. (AzH^3)
0°	100mg
5	110
10	126
15	150
20	200

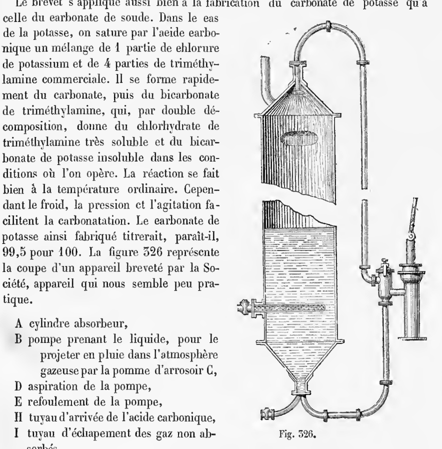
Le bicarbonate de soude précipité est très grenu et se prête admirablement à la filtration dans les essoreuses.

La calcination ne présente rien de particulier.

Pour ce qui est de la distillation, elle se fait dans un appareil analogue à celui que M. Schlœsing employait déjà à Puteaux, sauf qu'il n'y a plus de petits distillateurs séparés. La chaleur de la vapeur qui a distillé l'ammoniaque mise en liberté par la chaux, est utilisée dans les compartiments supérieurs à vaporiser le bicarbonate d'ammoniaque; et l'ammoniaque et l'acide carbonique vont ensemble à un condenseur.

Procédé à la triméthylamine. — La Société de Croix, près de Lille, a breveté l'emploi de la triméthylamine pour remplacer l'ammoniaque. Cette base donne des sels plus solubles que l'ammoniaque, et permet d'atteindre par suite un plus haut degré de décomposition.

Le brevet s'applique aussi bien à la fabrication du carbonate de potasse qu'à celle du carbonate de soude. Dans le cas de la potasse, on sature par l'acide carbonique un mélange de 1 partie de chlorure de potassium et de 4 parties de triméthylamine commerciale. Il se forme rapidement du carbonate, puis du bicarbonate de triméthylamine, qui, par double décomposition, donne du chlorhydrate de triméthylamine très soluble et du bicarbonate de potasse insoluble dans les conditions où l'on opère. La réaction se fait bien à la température ordinaire. Cependant le froid, la pression et l'agitation facilitent la carbonatation. Le carbonate de potasse ainsi fabriqué titrerait, paraît-il, 99,5 pour 100. La figure 326 représente la coupe d'un appareil breveté par la Société, appareil qui nous semble peu pratique.


Fig. 326.

A cylindre absorbeur,
B pompe prenant le liquide, pour le projeter en pluie dans l'atmosphère gazeuse par la pomme d'arrosoir C,
D aspiration de la pompe,
E refoulement de la pompe,
H tuyau d'arrivée de l'acide carbonique,
I tuyau d'échapement des gaz non absorbés,
L tubulure de vidange.

La régénération de la triméthylamine se fait comme celle de l'ammoniaque.

FABRICATION DE LA SOUDE

PAR LA CRYOLITHE

Généralités. — La cryolithe fut découverte par un marin danois, en 1794, sur les bords de la baie d'Arsuk (Groënland). Ce minéral, étudié par Schumacher et Abilgaard, de Copenhague, reçut le nom de cryolithe (pierre glaciaire), à cause de sa ressemblance avec la glace lorsqu'il est pur.

A l'état de pureté la cryolithe est à demi transparente ou d'un blanc de neige ; elle se présente parfois en blocs jaunes, rougeâtres ou noirâtres. Son reflet est vitreux. Elle a pour poids spécifique 2,935.

Ce minéral peut fondre à la flamme d'une bougie et donne au chalumeau un émail blanc. Il est partiellement soluble dans l'acide chlorhydrique, complètement dans l'acide sulfurique concentré. Il est décomposé par la chaux.

Il a pour formule $Al^2 Fl^3 3 Na Fl$. ; l'état de pureté sa composition est :

Aluminium.	13,07
Sodium.	33,35
Fluor	53,58
	100,00

Pendant longtemps ce minéral figura seulement dans les collections : mais quand on y eut reconnu la présence de la soude, et que de nouveaux gisements plus abondants furent découverts, il est devenu l'objet d'une exploitation fructueuse. Il est accompagné de pyrite, de galène argentifère, de fluorure de calcium, etc. Les fragments triés sont livrés à une richesse de 90 pour 100 environ.

Au début la cryolithe fut employée, sur les conseils de Rose, à la fabrication de l'aluminium. Mais sa pureté remarquable et sa richesse en soude, ainsi que la facilité de son traitement, amenèrent bientôt des recherches dans le but de l'utiliser à la fabrication de la soude et des sels d'alumine.

Une petite usine fut d'abord établie à Oersund, en Danemark, en 1857 ; puis une beaucoup plus grande fut construite dès l'année suivante dans la même localité. Bientôt le procédé fut appliqué à Breslau, Prague, Hasbourg et Mannheim. Aux États-Unis, l'usine de Natrona, près de Pittsburg, s'assura l'achat des deux tiers de la production de cryolithe, avec minimum de 6000 tonnes par an. Cette industrie a peu à peu disparu, sauf à Oersund et à Natrona.

Décomposition de la cryolithe. — Le seul procédé employé pour l'extraction de la soude repose sur la réaction de la chaux sur la cryolithe par voie sèche.

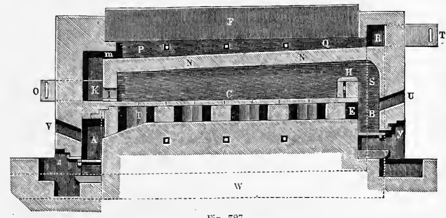


Fig. 327.

La réaction exige 6 équivalents de chaux pour 1 de cryolithe, ce qui fait environ 3 parties du premier corps pour un du second : il se produit de l'aluminate de soude

Fig. 328.

soluble, du fluorure de calcium. Au lieu de chaux, on emploie le calcaire,

$$Al^2\,Fl^3\,3NaFl + 6CaO,CO^2 = 6CaFl + 3NaO,Al^2O^3 + 6CO^2.$$

Dans la pratique on additionne le mélange d'un peu de fluorure de calcium provenant d'une opération précédente, afin d'empêcher la formation d'une croûte d'alumine sur les fragments.

Le mélange doit être chauffé très régulièrement; la décomposition commence au-dessous du rouge sombre, et est complète au rouge : or, comme le point de fusion de la matière correspond presque à cette température, il faut veiller avec grand soin à ne pas chauffer trop haut la matière; elle doit être légèrement frittée; mais, si elle commence à couler et donne naissance à des grumeaux, le lessivage devient très difficile.

On emploie pour cette opération les fours de Thomsen (fig 527-328), munis de deux foyers aux deux extrémités et chauffés par la sole et la voûte.

Le foyer A alimenté par la bouche V chauffe la sole C par sa partie inférieure, les gaz chauds circulent entre les piliers réfractaires D qui supportent les plaques de la sole. En E ils viennent se mélanger avec ceux du foyer B, alimenté par la bouche U, se recourbent sur l'autel H, traversant le four, et arrivent au carneau K, d'où, suivant la position du registre O, ils se rendent soit à la cheminée, soit dans le carneau P Q pour chauffer la chaudière F : dans ce dernier cas, ils passent ensuite dans le conduit R muni d'un registre et s'échappent par les conduits S et N pour aboutir à la cheminée.

Les charges sont introduites par les trémies inclinées *e e* ménagées sur les faces latérales; on brasse la matière et l'on décharge par les portes *d d*.

Les soles ont 4 mètres sur 2^{m}50. Chaque foyer a une grille de 0^{m}90 sur 0^{m}40. On peut faire 12 opérations de 500 kilogrammes par 24 heures, avec une consommation de combustible de 800 kilogr.

Pour faciliter l'opération en rendant la matière moins fusible, on ajoute un excès de chaux.

A Natrona, le mélange est composé de 50 p. de cryolithe, 10 de calcaire et 40 de chaux vive.

On doit brasser continuellement la matière pendant son séjour dans le four. Quand cette opération est mal faite et qu'il y a des grumeaux, il faut les séparer par un tamisage; on les pulvérise et on les rajoute à la charge suivante.

Lessivage. — La matière frittée est jetée dans le bac de lessivage encore chaude : le lessivage s'achève à l'eau chaude, les lessives fortes marquent 33°. Le résidu de lessivage peut être employé dans les verreries, pour obtenir un verre très dur permettant l'emploi d'une plus grande quantité de chaux.

La liqueur recueillie est brune, très alcaline, sans trace de fer. On peut l'employer directement par exemple dans teinture, mais la plus grande partie est traitée pour donner du carbonate de soude.

Décomposition de l'aluminate de soude. — La décomposition de l'aluminate de soude est produite au moyen de l'acide carbonique provenant d'un four à chaux.

L'opération se fait dans des cylindres au fond desquels le gaz est refoulé par une pompe. Le liquide est chauffé pour faciliter la réunion de l'alumine précipitée.

Quand toute l'alumine est réunie au fond du cylindre, on décante le liquide clair, on le concentre à 36° B, et on le transforme en cristaux de soude. Une partie est directement caustifiée.

L'alumine précipitée a la composition suivante :

Alumine	45
Carbonate de soude	20
Eau	35
	100

sa consistance est grenue : on lui enlève presque toute la soude par des lavages, ou le plus souvent on le traite par l'acide sulfurique faible ; la solution de sulfate d'alumine est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse dans des chaudières en cuivre, puis on la coule dans des moules où elle se prend en masse. Elle contient de 12 à 20 p. 100 d'alumine.

ANALYSE DES SOUDES ET SELS DE SOUDE.

On estime la richesse des soudes en degrés déterminés par la méthode des liqueurs titrées. Un poids déterminé est dissous dans l'eau et titré avec de l'acide sulfurique normal, en se servant du tournesol comme indicateur.

En définitive, dans cet essai, on dose comme alcali utile, non seulement la soude et le carbonate de soude, mais le sulfure, le silicate et l'aluminate.

Le degré alcalimétrique est une mesure purement conventionnelle. Aussi n'a-t-il pas la même valeur dans tous les pays. En Allemagne, le degré alcalimétrique représente le taux p. 100 de carbonate de soude pur NaO,CO^2 correspondant à l'alcalinité totale : il peut donc être supérieur à 100, quand il s'agit de sels caustiques. Le degré anglais indique combien le sel renferme de soude (NaO) en combinaisons alcalines[1].

Le degré français ou degré *Descroizilles* exprime combien il faut de parties d'acide sulfurique monohydraté pur pour neutraliser 100 parties de la soude à essayer.

Voici quelles sont, dans ces divers systèmes, les valeurs en degrés de quelques produits purs :

		Degré Descroizilles. SO^3,HO.	Degré Gay-Lussac NaO.	Degré Allemand NaO,CO^2.
Soude	NaO	158,06	100,00	170,96
Hydrate de soude	NaO,HO	122,25	77,25	132,50
Carbonate de soude	NaO,CO^2	92,45	58,45	100,00
Cristaux de soude	$NaO,CO^2 + 10HO$	34,27	21,67	37.06
Bicarbonate de soude	$NaO,HO,2CO^2$	58,33	36,90	63,08
Potasse	KO	105,93	»	»
Hydrate de potasse	KO,HO	87,28	»	»
Carbonate de potasse	KO,CO^2	70,86	»	»

1. Un certain nombre de fabricants anglais continuent à admettre, pour équivalent de la soude, l'ancien nombre de 32. En établissant les liqueurs titrées d'après cette donnée erronée, on commet une erreur par excès de $\frac{1}{31}$ soit 3,32 p. 100. Par exemple, une soude titrant réellement 70 degrés sera vendue comme tirant $70 + 70 \times 0,0322 = 72°,25$.

Beaucoup de maisons de Liverpool prennent pour base des liqueurs d'épreuve l'équivalent du

Le tableau suivant indique la correspondance des degrés commerciaux des soudes :

Degré Gay-Lussac NaO	Degré Allemand NaO.CO².	Degré Anglais.	Degré Descroizilles HO,SO³.	Degré Gay-Lussac NaO.	Degré Allemand NaO,CO².	Degré Anglais.	Degré Descroizilles HO,SO³.
1	1,71	1,01	1,58	40	68,39	40,52	63,22
2	3,42	2,03	3,16	41	70,10	41,54	64,84
3	5,13	3,04	4,74	42	71,81	42,55	66,39
4	6,84	4,05	6,32	43	73,52	43,57	67,97
5	8,55	5,06	7,90	44	75,23	44,58	69,55
6	10,26	6,08	9,48	45	76,94	45,59	71,13
7	11,97	7,09	11,06	46	78,66	46,60	72,71
8	13,68	8,10	12,64	47	80,37	47,62	74,29
9	15,39	9,12	14.22	48	82.00	48,63	75,08
10	17,10	10,13	15,81	49	83,78	49,64	77,45
11	18,81	11,14	17,39	50	85,48	50,66	79,03
12	20,52	12,16	18,97	51	87,19	51,67	80,61
13	22,23	13,17	20,55	52	88,90	52,68	82,19
14	23,94	14,18	22,13	53	90,61	53,70	83,77
15	25,65	15,19	23,71	54	92,32	54,71	85,35
16	27,36	16,21	25,29	55	94,03	55,72	86,93
17	29,07	17,22	26,87	56	95,74	56,74	88,52
18	30,78	18,23	28,45	57	97,45	57,75	90,10
19	32,49	19,25	30,03	58	99,16	58,76	91,68
20	34,20	20,26	31,61	58,5	100,02	59,77	92,47
21	35,91	21,27	33,19	59	100,87	59,77	93,26
22	37,62	22,29	34.77	60	102,58	60,79	94,84
23	39,33	23,30	36,25	61	104,30	61,80	96,42
24	41,04	24,31	37,93	62	106,01	62,82	98,00
25	42,75	25,32	39,51	63	107,72	63,83	99,58
26	44,46	26,34	41,09	64	109,43	64,84	101,16
27	46,17	27,35	42,67	65	111,14	65,85	102,74
28	47,88	28,36	44,25	66	112,85	66,87	104,32
29	49,59	29,38	45,83	67	114,56	67,88	105,90
30	51,29	30,39	47,42	68	116,27	68,89	107,48
31	53,00	31,41	49,00	69	117,98	69,91	109,06
32	54,71	32,42	50,28	70	119,69	70,92	110,64
33	56,42	33,43	52,16	71	121,39	71,93	112,23
34	58,13	34,44	53,74	72	123,10	72,95	113,81
35	59,74	35,46	55,32	73	124,81	73,96	115,39
36	61,55	36,47	56,90	74	126,52	74,97	116,97
37	63,26	37,48	58,48	75	128,23	75,99	118,55
38	64,97	38,50	60,06	76	129,94	77,00	120,13
39	66,68	39,51	61,64	77	131,65	78,01	121,71

Essai alcalimétrique. — Cet essai se fait par les méthodes indiquées dans tous les traités d'analyse. On se sert pour la détermination du degré Descroizilles d'une solution d'acide sulfurique contenant 100gr $SO^3 HO$ par litre. On opère généralement sur 5gr de sel ou sur une quantité de lessive correspondante. La burette est divisée en demi-centimètres cubes. Chaque division correspond alors à un degré. On passe

carbonate de soude pur $NaO,CO^2 = 54$, tandis que l'équivalent vrai est 53. Par suite, le titre réel du carbonate pur $\frac{31}{53} = 58,49°$, se trouve porté à $\frac{32}{54} = 59,26°$; il y a donc un excès de 1,316 p. 100 dans tous les dosages faits par la méthode de Liverpool. (Liverpool Test).

En France on appelle parfois les degrés *vrais* anglais degrés Gay-Lussac.

du degré Descroizilles au pour cent NaO, CO^2 en multipliant le premier par $\frac{53}{49} = 1,0816$.

Essai du caustique. — On opère encore sur 5 gr. On ajoute à la dissolution une quantité de chlorure de baryum suffisante pour précipiter tout l'acide carbonique, et et on étend à 1 litre, de façon que le volume du précipité devienne négligeable par rapport au liquide.

On titre sur 500 cent. cubes du liquide filtré, et en doublant le nombre des divisions on a le degré de caustique. On passe du degré Descroizilles au pour 100 de NaO, HO en multipliant par $\frac{40}{49} = 0,8165$.

Essai des composés sulfurés. — La méthode la plus rapide est celle de M. Scheurer-Kestner qui consiste à titrer avec le permanganate dans une liqueur fortement acidifiée et étendue. On dose ainsi les hyposulfites avec les sulfures. On peut également se servir d'une solution titrée d'iode en ayant soin de neutraliser la liqueur avec l'acide acétique. 127 parties d'iode correspondent à 39 de sulfure de sodium. Pour traduire en degrés Descroizilles, on emploiera une solution contenant 25gr,92 d'iode par litre. On opérera sur 10 gr., on, ajoutera de l'eau et quelques gouttes de solution d'amidon. Chaque centimètre cube représentera un degré Descroizilles. On dose ainsi les sulfures, sulfites, hyposulfites ensemble. On passe du degré Descroizilles au p. 100 de NaS en multipliant par $\frac{39}{49} = 0,7959$.

Dosage du sulfure. — Pour doser le sulfure seul, on peut se servir d'une solution titrée d'acétate de zinc, jusqu'à ce qu'une goutte d'essai ne produise plus de coloration noire avec une solution alcaline de plomb.

Dosage du sulfite et de l'hyposulfite. — Dans la liqueur débarrassée de sulfures par le sulfate de zinc, on ajoute un excès d'acide chlorhydrique, on fait bouillir, on pèse le dépôt de soufre formé, et de son poids on calcule l'hyposulfite, en multipliant par $\frac{79}{16} = 4,931$.

Dans un autre échantillon désulfuré et traité par un acide en solution très étendue à une température qui ne dépasse pas 45°, on titre à l'iode l'acide sulfureux, on défalque l'acide sulfureux de l'hyposulfite et l'on déduit par différence l'acide sulfureux du sulfite. En opérant sur 10 gr. avec la liqueur d'iode indiquée ci-dessus, on a le degré Descroizilles équivalent au sulfite : le taux p. 100 de sulfite de soude s'obtient en multipliant ce degré par $\frac{63}{49} = 1,286$.

Dosage du sulfate de soude. — On fait bouillir une dissolution de 5 gr. de soude acidifiée par un excès d'acide chlorhydrique pur et on précipite par le chlorure de baryum.

Dosage du sulfate total. — On oxyde les composés réducteurs du soufre avec du brome ou de l'eau de chlore et on dose l'acide sulfurique comme ci-dessus.

Dosage du sel marin. — On acidifie légèrement un échantillon, on le fait bouillir pour chasser l'acide sulfhydrique, on sature aussi exactement que possible par le bicarbonate de soude et on dose le chlore par le nitrate d'argent titré et le chromate de potasse comme indicateur. On opère d'hobitude sur un gramme de matière.

Dosage des cyanures. — M. Weldon recommande le procédé de Hurter qui donne, paraît-il, de bons résultats quand il n'y a pas plus de 2 gr. de cyanure de sodium par litre. 10 gr. de sel de soude sont dissous dans 100 centim. cubes d'eau, sont additionnés d'un peu de sulfateferreux pour transformer tout le cyanure en ferrocyanure, et oxydés avec quelques gouttesde chlorure de chaux ou de brome, de façon à faire passer les composés sulfurés à l'état de sulfate et à changer le ferrocyanure en ferricyanure. On acidifie un peu la liqueur, on chasse l'excès de réactif en chauffant légèrement, ou bien on le détruit par une goutte ou deux d'hyposulfite, puis on titre le ferricyanure au moyen d'une solution de sulfate de cuivre contenant 5^{gr},17 de cuivre par litre. Tant qu'il reste du ferricyanure de sodium une goutte d'essai donne un précipité de bleu de prusse avec le sulfate de fer. Chaque centimètre de la liqueur de cuivre indique 0^{gr},01015 de ferrocyanure de sodium.

Dosage du fer. — 10 grammes de sel de soude sont dissous dans 100 centimètres cubes d'eau, la lessive est acidifiée par l'acide chlorhydrique à l'ébullition, puis oxydée avec du chlorure de chaux ou de l'eau de chlore. On fait alors bouillir pour chasser l'excès de chlore, on réduit le sesquioxyde de fer par le zinc, et on titre au permanganate.

Dans les lessives de soude, le fer existe à l'état de sulfure et de ferrocyanure. On détruit ce dernier composé par une évaporation à sec suivie d'une forte calcination, puis on opère comme ci-dessus.

Dosage de la silice et de l'alumine. — On précipite ces deux corps en traitant les lessives par un grand excès d'acide carbonique, puis on les sépare par les méthodes ordinaires.

Dosage de l'humidité. — L'eau se détermine par simple calcination.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION

PREMIÈRE PARTIE

LE SOUFRE ET SES DÉRIVÉS DIRECTS

SOUFRE

ACIDE SULFUREUX, SULFITES, HYPOSULFITES

ACIDE SULFURIQUE

ACIDE SULFURIQUE FUMANT

SULFURE DE CARBONE

DEUXIÈME PARTIE

SALPÊTRE ET ACIDE NITRIQUE

SALPÊTRE

ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE

TROISIÈME PARTIE

SEL MARIN

INDUSTRIE DE STASSFURT — SULFATE DE SOUDE ET ACIDE CHLORYDRIQUE — SOUDE — SOUDE A L'AMMONIAQUE

SEL MARIN ET SEL GEMME

UTILISATION DES EAUX MÈRES DES MARAIS SALANTS

INDUSTRIE DE STASSFURT

SULFATE DE SOUDE

ACIDE CHLORHYDRIQUE

SOUDE

FABRICATION DE LA SOUDE BRUTE

LESSIVAGE DE LA SOUDE BRUTE

FABRICATION DES SELS DE SOUDE

UTILISATION DES MARCS DE SOUDE

FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE PAR L'AMMONIAQUE.

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE BIBLIOTHÈQUE

FABRICATION DE LA SOUDE PAR LA CRYOLITHE.

ERRATA

Page 35	ligne 16	*au lieu de* représentent	*lisez* présentent
37	38	l'étage	le gisement
40	25	induite	enduite
43	2	réchauffé	surchauffé
44	2	solution	relation
46	19	cyliudrique	—
54	43	1re qualité	2e qualité
74	27	ou	et
77	20	hyposulfite de soude	hyposulfite de chaux
79	28	sulfate	sulfite
82	5	B. Pictet	R. Pictet
101	13	longueur	largeur
127	figure 62	ajouter coupe *aa*	
128	figure 63	ajouter coupe *bb*	
129	ligne 18	5	f
143	7	chaudiers	chantiers
148	30	large	long
150	dernière	peut introduire	peut soit introduire
159	16	et	de
164	3	Winklet	Winkler
169		figure 79	figure 97
169	24	fours	tours
169	41	ce	le
174	30	tirer	titrer
175	20	dissolation	dissolution
179	41	inférieure	intérieure
182	32	faibli	faible
id.	34	50^3	SO^3
id.	35	—	—
id.	39	1,476	1,679
183	9	S,H	SO^3,HO
id.	17	essentiellement	accidentellement
189	16	mince	même
id.	26	des	de
192	10	1^{mil},240	1^{mq},240
193	23	des soufres	du soufre
194	2	46667	0,46667
id.	3	53333	0,53333
id.	4	53333	0,53333
id.	24	1356	1,356
196	32	$x +$	$x =$
199	dernière	colonnes	taux
203	28	36	56
204	10	1597 gr.	1597 gr. d'eau
213	19	SO^3Ha	SO^3,HO
214	14	étudiant l'action de l'acide	étudiant l'acide
214	26	sulfurique	sélénieux
215	2	sulfate	sulfite
id.	30	atrique	citrique

E P

218	ligne 16	*au lieu* de $AzO^5 + 3BaO,S^2O^2 = AzS$....	*lisez* $AsO^5 + 5\,BaO,S^2O^2 = AsS^5$...
id.	24	de millièmes	dix-millièmes
221	16	des vides	du vide
226	2	poudres	poutres
227	16	voie blette	voûtelette
232	20	$9^m,50$	$0^m,50$
234	27	50°,40	SO^3,HO
244	16	$d = \frac{100}{100+n}$	$d = \frac{100}{100 \pm n}$
269	30	272	276
id.	32	forces	fours
270	4	60°	66°
271	28	potasse	soude
276	12	HG	HO
305	24	impossible	possible
312	28	n'auraient plus la	n'auraient plus que la
325	dernière	$3(FeO^3,3SO^3)$	$3(Fe^2O^3,3SO^3)$
328	41	$\frac{100}{x}$	$\frac{x}{100}$

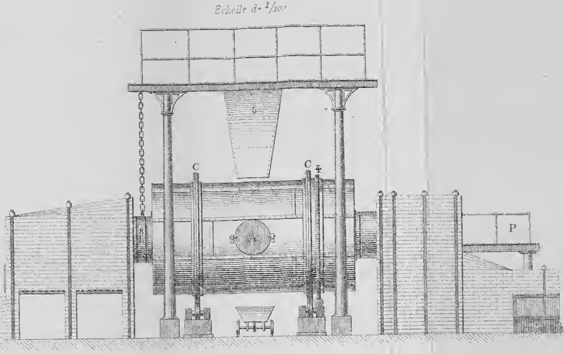
A rétablir : Figure 115, p. 185.

A, batterie de fours à pyrite.
B, cage à nitrate.
C_1,C_2,C_3, chambres de plomb.
D, cheminée.
E, chaudière à vapeur.
F, pompes à air.
Ga, tour de Gay-Lussac.
Gl, tour de Glover.
H', monte-acides.
$N....N_5$, réservoirs d'acides.
a, carneau de départ des gaz.
b,b',b^2,b^3,b^4, conduites des gaz.
c, conduites de vapeur.
d, conduites d'air comprimé.
e, tuyaux alimentant les monte-acides.
f, alimentation de Glover.
i, alimentation des monte-acides.

FOUR TOURNANT

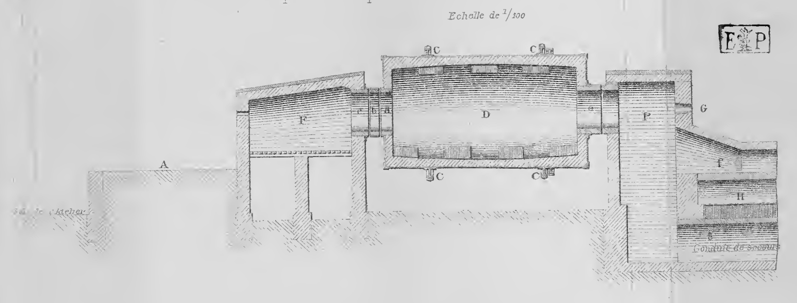
Élévation du Four tournant.

Echelle de 1/100



Coupe verticale par l'axe du four tournant et de sa chaudière à concentrer

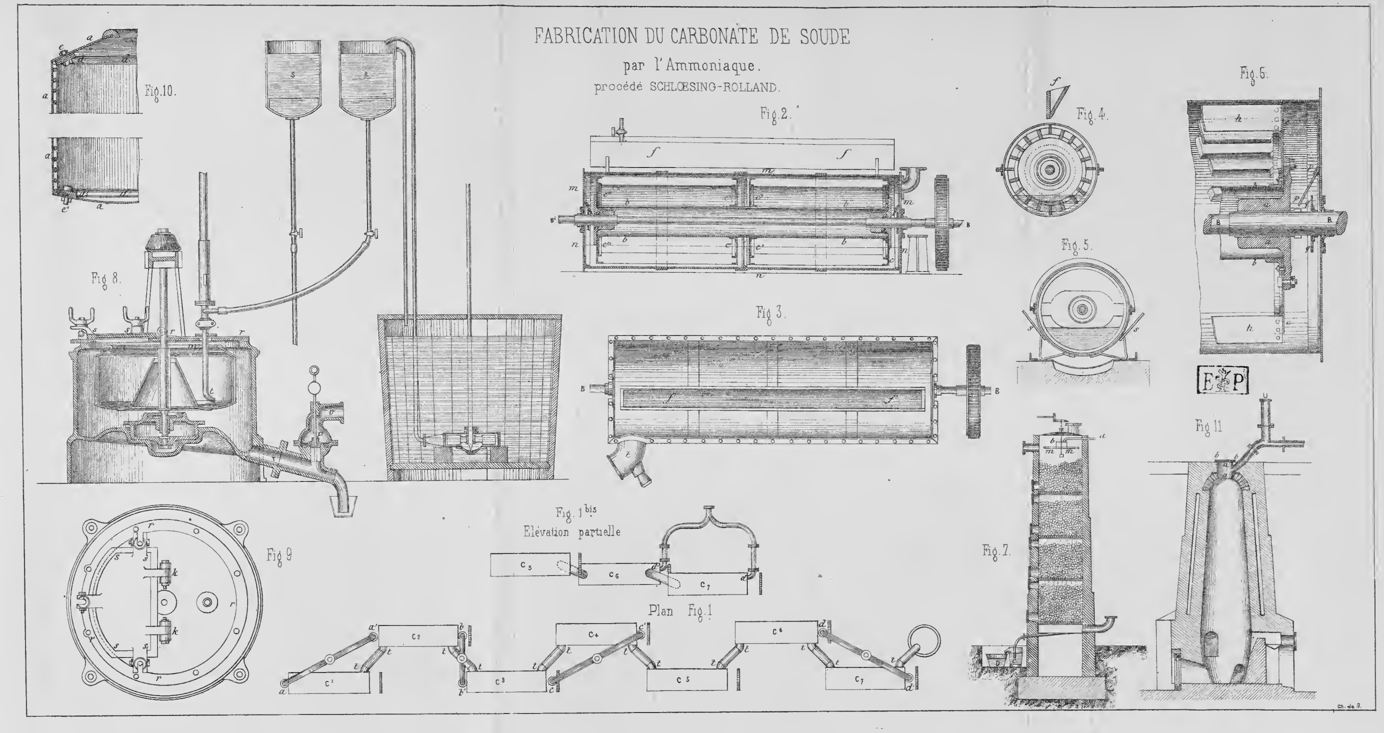
Echelle de 1/100

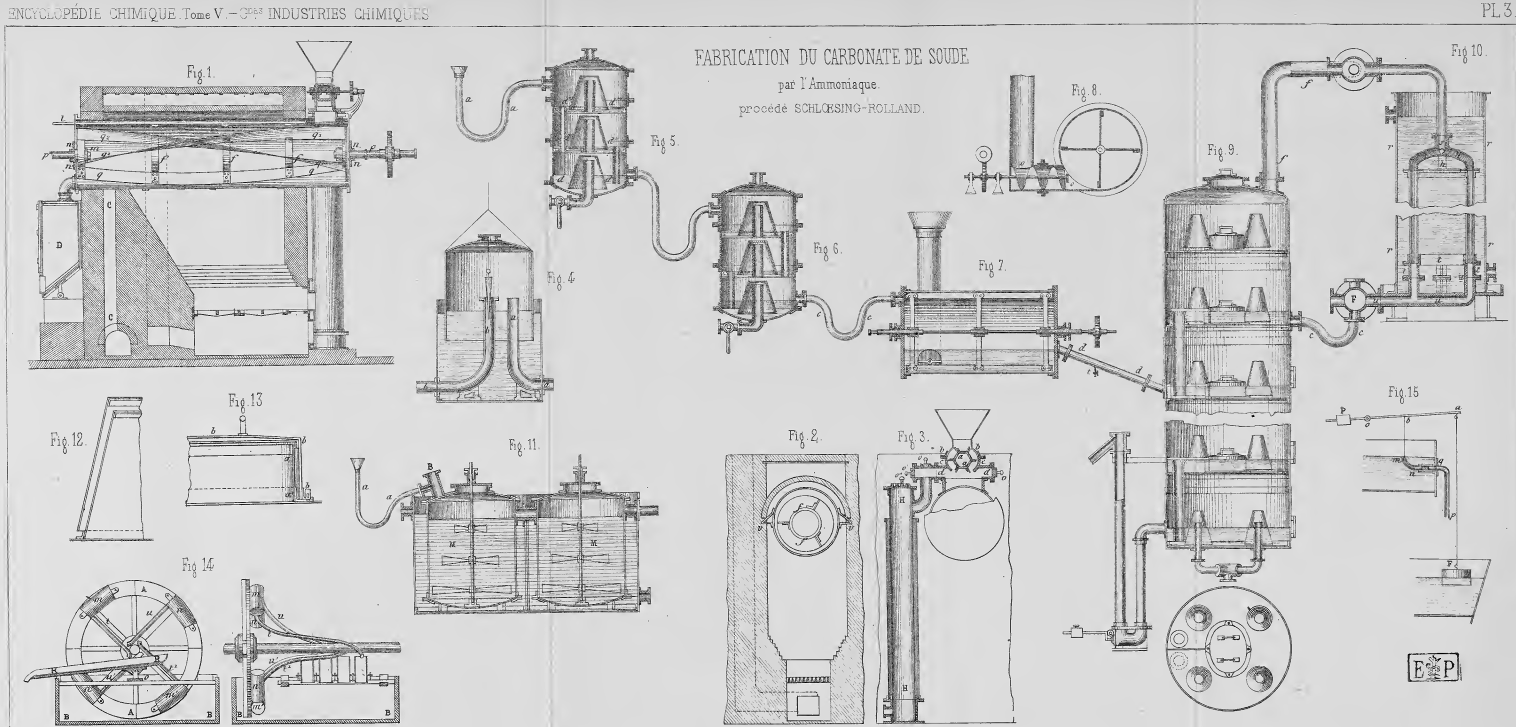


FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE

par l'Ammoniaque.

procédé SCHLŒSING-ROLLAND.




FABRICATION DU CARBONATE DE SOUDE
par l'Ammoniaque.
procédé SCHLŒSING-ROLLAND.
Fig. 1.
Fig. 2.
Fig. 3.
Fig. 4
Fig. 5.
Fig. 6.
Fig. 7.
Fig. 8.
Fig. 9.
Fig. 10.
Fig. 11.
Fig. 12.
Fig. 13
Fig. 14
Fig. 15
E P